

Von Biomineralien zu biomimetischen Materialien: der Weg ist das Ziel

Berthold Kersting, Dieter Siebert, Dirk Volkmer, Mario J. Kolm, Christoph Janiak

Angaben zur Veröffentlichung / Publication details:

Kersting, Berthold, Dieter Siebert, Dirk Volkmer, Mario J. Kolm, and Christoph Janiak. 1999. "Von Biomineralien zu biomimetischen Materialien: der Weg ist das Ziel." *Chemie in unserer Zeit* 33 (1): 6–19. <https://doi.org/10.1002/ciu.19990330103>.

Nutzungsbedingungen / Terms of use:

licgercopyright



Von Biomineralien zu biomimetischen Materialien: Der Weg ist das Ziel

Dirk Volkmer

Wie gelingt es lebenden Organismen, aus anorganischen Materialien so komplexe Gebilde wie Stacheln, Schalen oder Muscheln aufzubauen? Von der Aufklärung dieser Mineralisationsprozesse erhofft man sich Anstöße für die Materialwissenschaften.

Mit dem Begriff „Biomineralisation“ bezeichnen wir im weitesten Sinne den Vorgang der Strukturierung anorganischer Materie durch biologische Formprozesse. Beispiele dafür finden sich bei nahezu allen Lebensformen. Die vergleichsweise harten Biominerale übernehmen zum Teil eine Stütz- oder Schutzfunktion, welche das weiche organische Gewebe vor Deformation durch Druck, Zug- oder Scherkräfte bewahrt.

Einzellige Lebewesen (*Protisten*) verwenden zum Aufbau von Exoskeletten (Schuppen, Stacheln, Schalen) vorzugsweise Calciumcarbonat (CaCO_3) oder hydratisiertes Siliciumdioxid ($\text{SiO}_2 \times x \text{ H}_2\text{O}$, mit $x \ll 1$). Während niedere Organismen wie die Weichtiere (*Mollusken*) zum Aufbau kompakter Schalen (Muscheln, Schneckengehäuse) ebenfalls Calciumcarbonat verwenden, findet man bei den Endoskeletten höher entwickelter Wirbeltiere (*Vertebrate*) Hydroxyapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, der den Hauptbestandteil der Knochensubstanz ausmacht.

Biominerale sind stets Verbundwerkstoffe aus einer speziellen organischen Matrix und einer anorganischen Komponente, wobei die organische Matrix einen entscheidenden Einfluß auf die Morphologie der anorganischen Komponente hat. Im Falle *kristalliner* anorganischer Bestandteile (z. B. Calcit oder Apatit) dient sie der Regulation von Keimbildung und Kristallwachstum. Darüber hinaus wird das Gefüge der einzelnen Kristalle durch die organische Matrix zusammengehalten (Adhäsion). Die Matrix bildet hier außerdem einen elastischen Schutzüberzug, der den Abbau des anorganischen Formkörpers verhindert.

Auch bei den amorphen Biomineralen, deren anorganischer Anteil aus einem glasartigen,

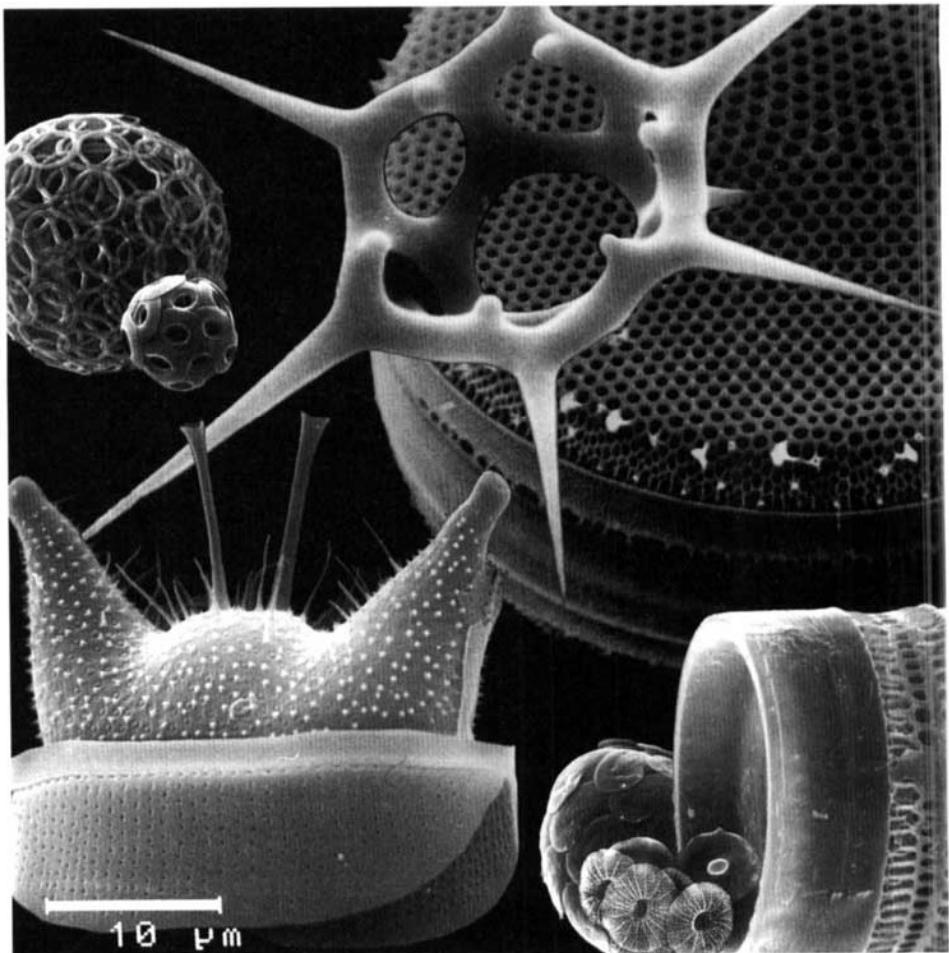


Abb. 1. Viele biologische Organismen nutzen anorganische Materialien zum Aufbau komplex strukturierter Schalen. Die verblüffende Strukturvielfalt erschließt sich dem Beobachter häufig erst bei einem Blick durch das Mikroskop. Hier: REM-Aufnahmen der Schalen einzelliger mariner Mikroorganismen. Obere Reihe (von l. nach r.): *Ceratolithus cristatus* u. *Umbilicosphaera bulburtiana* (Coccolithophore, CaCO_3), Silicoflagellat (nicht identifizierte Spezies, SiO_2), *Thalassiosira eccentrica* (Diatomee, SiO_2). Untere Reihe (von l. nach r.): *Odontella aurita* (Diatomee, SiO_2), *Helicosphaera carteri* u. *Umbellophaera tenuis* (Coccolithophore, CaCO_3), *Paralia sulcata* (Diatomee, SiO_2); REM = Rasterelektronenmikroskop. (Fotos: M. Elbrächter, G. Drebes, H. Halliger; BAH)

2a

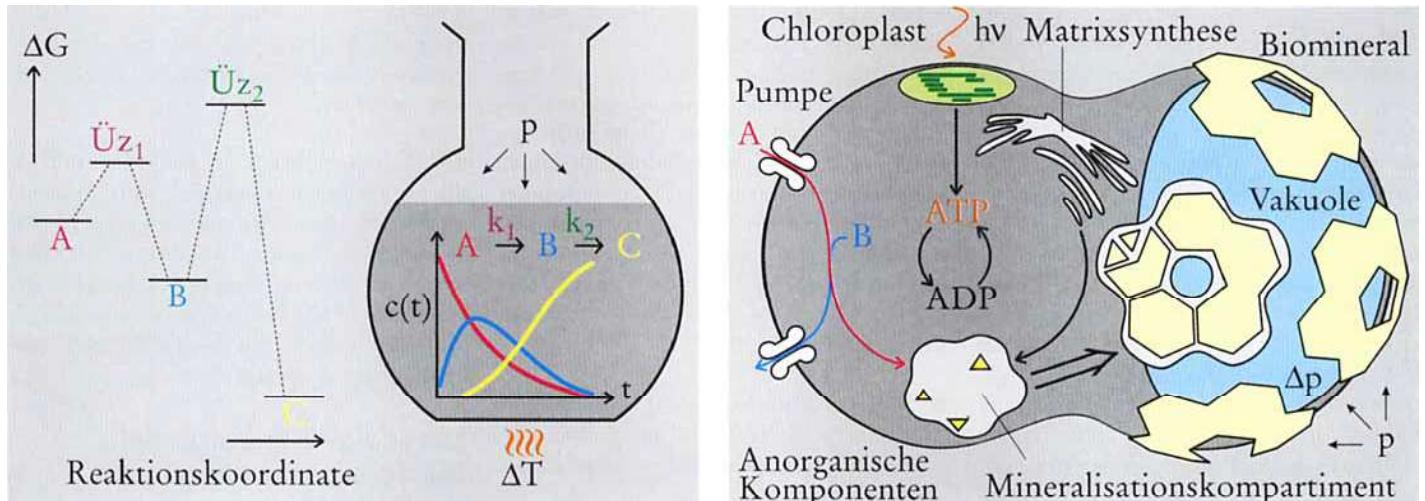


Abb. 2. a) Labormethoden zur Synthese chemischer Produkte beruhen häufig auf der Umsetzung von Stoffen in homogener Lösung. Dabei wird das erwünschte Produkt (hier C) über eine Reihe von Folgereaktionen erhalten. Die Reaktion schreitet stets in der Richtung fort, in der das thermodynamisch stabilere Folgeprodukt gebildet wird (Minimierung der Freien Enthalpie ΔG^0). Die Geschwindigkeit, mit der das thermodynamische Gleichgewicht – und damit der Endzustand der Reaktion – erreicht wird, hängt ausschließlich von der Energiemenge (proportional ΔT) ab, die dem System zugeführt werden muß, damit Aktivierungsbarrieren überwunden werden können, die bei der Stoffumwandlung auftreten (Übergangszustände $\ddot{U}z$). Durch Wärmediffusion und Konvektion (Rühren) wird die Energie in dem Reaktor gleichmäßig verteilt. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ist in allen Bereichen des Reaktors homogen und die Stoffmenge konstant („stofflich geschlossene Systeme“). b) Im Unterschied zum Laborreaktor wird das Volumen einer Zelle durch biologische Membranen geteilt und gegliedert. Diese Mikrokompartmente haben stoffspezifische Ein- und Ausgänge in Form von membrangebundenen Transportkanälen und Pumpen, mit denen chemische Substanzen innerhalb der Zelle ortsselektiv ausgefiltert oder angereichert werden können („stofflich offene Systeme“). Die erzielten lokalen Konzentrationsungleichgewichte werden durch energieverbrauchende Prozesse aufrecht erhalten, die über (komplizierte) Enzymsysteme an einen energieerzeugenden Prozeß – die Hydrolyse des Adenosintriphosphats (ATP) – gekoppelt sind. Die stoffliche Umwandlung in der Zelle ist daher gekennzeichnet durch eine ungleichmäßige Verteilung von Reaktanden und Energie(-äquivalenten): Chemische Prozesse verlaufen ortsspezifisch, parallel zueinander und in unterschiedlichen Zeitskalen. Das Erkennen derartiger grundlegender Unterschiede ist notwendig, um die komplexe hierarchische Struktur biologischer Materialien zu verstehen; hier schematisch dargestellt als Aufbau einer mineralischen Schale um eine eukaryotische Pflanzenzelle (Erläuterungen s. Text).

Tabelle 1. Biomineralisation als Beispiel zur hierarchischen Organisation der Materie.

Größenebene	Stoffhierarchie	Wechselwirkung	Beispiel: Schalenbildung
<i>Mikrokosmos</i>	Atome, Ionen, Moleküle	kovalente Bindung, Ionenbindung,	$\text{Ca}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}$
	↓	H-Brückenbindungen,	Aminosäuren
	Supramoleküle	van der Waals-WW	Kristallkeim-Protein-Komplex
<i>Mesokosmos</i>	Membran-kompartimente, Organellen	hydrophobe WW, kooperative WW, z. B. Epitaxie	Membran-Einkristall-Nanokomposite, Kristalltexturen
	↓	Adhäsion	↓
	Zellen		einzelne Bauelemente („Tektone“)
<i>Makrokosmos</i>	Gewebe, Organe, Organismus	Reibung, mechanische Passung, Gravitation	Bauelement-Verbände („Tektonik, Architektur“), vollständige Schale

nichtkristallinen Baumaterial besteht, wird die Gestalt der anorganischen Komponente durch eine organische Matrix geprägt. Es ist eines der ungelösten Rätsel der Natur, wie eine ursprünglich strukturlose Substanz in eine komplexe makroskopische Form gebracht wird, die unserem Empfinden nach wesentliche Merkmale einer „bewußt“ gegliederten Architektur zeigt. Dabei entwickeln bereits einzellige Organismen eine erstaunliche Vielfalt an Strukturen und Formen, deren rätselhafte Schönheit den Betrachter immer wieder verbüffft (Abbildung 1). Die biologischen Funktionen der häufig anzutreffenden Stacheln, Röhren, Schuppen und Poren sind in den meisten Fällen noch unbekannt; so dürfte z. B. bei der häufig zu beobachtenden Ausbildung langer Stacheln eher die Verminderung der Sinkgeschwindigkeit (wichtig bei marinen photosynthetisierenden Organismen, die im Oberflächenwasser der Ozeane treiben!) als die Fressabwehr eine Rolle spielen.

Während sich in der Vergangenheit hauptsächlich Biologen und Mediziner mit Wachstumsprozessen und biogenen Strukturmerkmalen beschäftigten, nimmt das Interesse der sogenannten exakten Wissenschaften (Physik, Mathematik, Chemie) an diesen Phänomenen gegenwärtig stark zu. Die grundlegenden Prinzipien zur Entstehung von Formen und Mustern aufzuklären, ist eines der Hauptziele eines Forschungszweiges, der zur Zeit die natur- aber auch die sozialwissenschaftlichen Disziplinen durchsetzt und mit dem Arbeitstitel „Prinzipien der Selbstorganisation“ überschrieben werden kann [1]. Die Bildung von Biomineralien liefert hierzu ein besonders schönes Beispiel, an dem nachvollzogen werden kann, wie sich der Aufbau biologischer Materialien auf verschiedenen Größenebenen vollzieht (vgl. Tabelle 1 und Abbildung 2).

Von besonderer Bedeutung ist dabei der Bereich der mesoskopischen Systeme, der zwischen der von uns sinnlich wahrnehmbaren Welt und dem Bereich der einfachsten chemischen Einheiten, den Atomen und Molekülen, liegt. In diesem noch weitgehend unerforschten Bereich vollzieht sich der Übergang von der systematisch einfachen und begrenzten zur komplexen und scheinbar unendlichen Strukturvielfalt.

In der vorliegenden Publikation soll dieser Weg an einem konkreten Beispiel nachvollzogen werden: dem Aufbau hierarchisch strukturierter Schichten und Schalen aus hydratisiertem Siliciumdioxid nach dem Vorbild der Kieselalgen (*Diatomeen*).

Zelluläre Grundlagen der Biomineralisierung

Über das Gebiet der Biomineralisierung als einem neuen Zweig der bioanorganischen Chemie wurde vor einigen Jahren schon an dieser Stelle berichtet [2]. Damals standen die Struktureigenschaften des anorganischen Materials im Mittelpunkt des Interesses.

Biomineralien haben einen komplexen hierarchischen Aufbau, der sich aus dem Ablauf der biologischen Synthese ergibt. Der Mineralisationsprozeß erfolgt in einem offenen System (= Zelle mit selektiv permeablen Zellmembranen), fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht. Die Zelle befindet sich dabei im ständigen Stoff- und Energieaustausch mit ihrer Umgebung. Bei den einzelligen Organismen mit einer festen

Schale ist der Mineralisationsprozeß stets an den Zellzyklus gekoppelt. Dabei werden insbesondere die bei der Zellteilung auftretenden Änderungen des Cytoskelettes und des Zellturgors (Zellinnendruck) geschickt genutzt, um mineralisierte Zellbestandteile zu positionieren oder dauerhaft zu verformen. Der Aufbau einer mineralisierten Schale verläuft zeitlich sequentiell und örtlich gerichtet (vektoriell). Dabei lassen sich nach einem groben Schema folgende Stufen unterscheiden (Abbildung 2):

- Stufe 1: Die im äußeren Medium gelösten anorganischen Komponenten (z. B. Ca^{2+} -, HCO_3^- -Ionen, Kieselsäure) werden über membrangebundene Pumpen in das Zellinnere transportiert. Um eine spontane Bildung des Biominerals zu diesem Zeitpunkt zu vermeiden, werden die Mineralbildner zunächst räumlich getrennt angereichert (z. B. in Speichervesikeln) und/oder über die Bindung an spezifische Co-faktoren maskiert.
- Stufe 2: Parallel zur aktiven Anreicherung der anorganischen Komponenten beginnt die Biosynthese der organischen Mineralisationsmatrix. Dabei handelt es sich um spezielle Makromoleküle wie Polypeptide und Polysaccharide, deren Primärstruktur erst in sehr wenigen Fällen charakterisiert wurde (Tabelle 2).
- Stufe 3: Vereinigung der Mineralisationsmatrix und der anorganischen Komponente(n) in einem speziellen Mineralisationskompartiment – meist eine spezialisierte Vesikel, deren Grenzflächenaktive Bestandteile mit dem anorganischen Mineral wechselwirken können. Aus der aktuellen Forschungsperspektive wird in der Aufklärung der speziellen statischen und dynamischen Wechselwirkungen zwischen der organischen Mineralisationsmatrix und dem (wachsenden) Mineral der Schlüssel zum Verständnis des Phänomens „Biomineralisierung“ geschen. Man nimmt an, daß die Grenzflächen des Minerals und der organischen Matrix kommensurabel sind, d. h. „zueinander passen“ – vergleichbar etwa der Beziehung Schlüssel-Schloß eines Enzym-Substrat-Komplexes*.
- Stufe 4: Die primär gebildeten Strukturelemente („Tektone“, z. B. einzelne Kristallite) werden zu dreidimensionalen Verbänden („Assemblagen, Gefüge“) zusammen-

geführt, wobei sich eine hierarchische Gliederung des Materials auf mehreren Größenebenen ergibt, die für die meisten Biomineralien typisch ist.

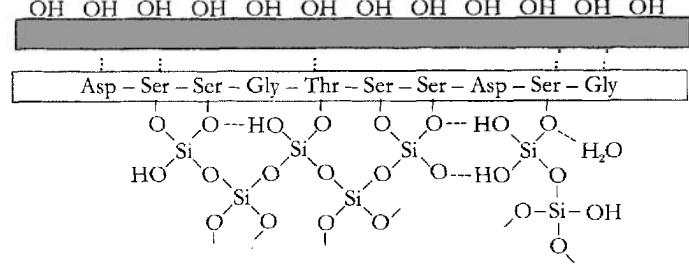
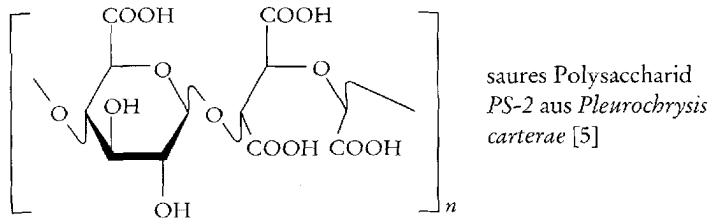
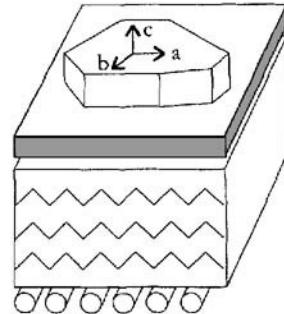
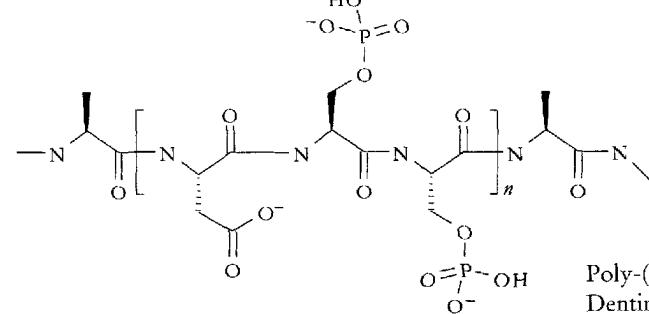
Die Biomineralisierung ist damit letztendlich als ein spezieller Aspekt der Morphogenese zu betrachten, bei der genetisch gespeicherte Information (eindimensionaler, molekularer Informationsstring) durch eine konzertierte Abfolge von biochemischen Umwandlungen in eine makroskopische dreidimensionale Form übertragen wird.

Lebendige Strukturvielfalt: Die Schalenmorphogenese der Diatomeen

Die bisherigen allgemeinen Aussagen zur Biomineralisation in einzelligen Organismen gehen nicht auf das verwendete Baumaterial ein. Es ist jedoch leicht verständlich, daß sich die molekularen Grundlagen zum Aufbau von Schalen aus kristallinem Material (im Bereich der Mikroorganismen ist dies vorwiegend CaCO_3 in den Kristallmodifikationen Calcit, Aragonit und Vaterit) im Detail von denjenigen unterscheiden, bei denen eine amorphe Substanz (hydratisiertes Siliciumdioxid) in eine entsprechende Form gebracht wird (vgl. Tabelle 2). Die Situation läßt sich grob vereinfachend vergleichen mit den unterschiedlichen Strategien beim Hausbau: Beim Fachwerkbau wird die Hausgrundform mit einem Holzrahmen (organische Matrix) vorgegeben und die Freiräume anschließend mit einzelnen Backsteinen (CaCO_3 -Kristalle) ausgefacht; bei der Spannbauweise werden durch Ausfüllen von Negativgußformen (organische Matrix) mit dem zunächst fließbeweglichen Beton (amorphes hydratisiertes SiO_2) großflächige Bauteile vorgefertigt und anschließend paßgenau aneinandergefügt.

* Da hier jedoch gleichzeitig ionische, intramolekulare und intermolekulare (stereochemische) Wechselwirkungen über einen ausgedehnten räumlichen Bereich berücksichtigt werden müssen, ist die vollständige Modellierung der auftretenden Grenzflächenphänomene mit den zur Zeit üblichen Methoden (Kraftfeldmethoden, Moleküldynamiksimulationen) sowohl nach theoretischen (das Fehlen geeigneter Kraftfelder) als auch nach praktischen Gesichtspunkten (Computerrechenleistung) nur eingeschränkt möglich.

Tabelle 2. Bestandteile von Biomineralien: eine Auswahl.

Anorganische Komponente	Organische Komponente	Organismus / Funktion
hydratisiertes Siliciumdioxid $\text{SiO}_2 \times x \text{ H}_2\text{O}$	Komposit aus Kohlenhydraten und Proteinen, <i>Frustuline</i> [3]	Diatomeen / Katalyse der Kondensation der Kieselsäure (?) Adhäsion der Schalenbauteile
		Pufferzone Kohlenhydrate <i>Ser</i> -reiches Templatprotein hydratisierte Diatomeenschale
	Modell der Diatomeenschale nach Hecky <i>et al.</i> [4]	
Calcit, CaCO_3	saure Polysaccharide	Coccolithophoriden / Ca^{2+} -Anreicherung, Förderung der Keimbildung (?)
		
Aragonit, CaCO_3	Mikrolaminat aus Kohlenhydraten und Proteinen Aragonit-Einkristall wasserlösliche, <i>Asp</i> -reiche Glykoproteine Polypeptide mit einer dem Seidenfibrin ähnlichen Zusammensetzung (Poly- <i>Ala</i> - und Poly- <i>Gly</i> -Domänen) β -Chitinfibrillen	Perlmutterschicht der Molluskenschale / Templatmatrix zum Kristallaufwuchs
		
Hydroxyapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Mikrolaminat aus Kollagen-Fibrillen und regulatorischen Proteinen	Knochen, Zähne / Templatmatrix zum Kristallaufwuchs
		Poly-(<i>Asp</i> - <i>Ser</i> [#] - <i>Ser</i> [#])-Strukturmotiv der Phosphophorine in der Dentinmatrix nach Veis <i>et al.</i> [7]

In der Natur finden sich zahlreiche Organismen, die Schalen aus hydratisiertem Siliciumdioxid bilden [8]. Dabei haben insbesondere die mikroskopischen Kieselalgen (*Diatomeen*) Mechanismen entwickelt, den Baustoff – die Kieselsäure – in extrem vielfältiger Weise zu formen und zu prägen (vgl. Infokasten auf S. 12/13). Wegen der wichtigen technischen Anwendungen, bei denen poröse Siliciumdioxiddmaterialien eine Rolle spielen, etwa als Basis von Trägerkatalysatoren, Adsorbentien und Filtermaterialien [9], ist das wirtschaftliche Interesse an Verfahren zur gezielten Kontrolle der Materialporosität und -morphologie enorm groß. Die Morphogenese der Diatomeenschale ist dabei aus materialwissenschaftlicher Perspektive eine Leistung, für die es auf Seiten der Synthesechemie gegenwärtig keine Entsprechung gibt (Tabelle 3).

Wie gelingt es den einzelligen Diatomeen, ein anorganisches Material wie das SiO_2 in die beobachteten, eindrucksvollen Formen zu bringen? Zur Beantwortung dieser Frage müssen wir zunächst die biologischen Vorgänge beschreiben, die sich bei der Morphogenese der Diatomeenschale ereignen. Dabei muß nach der Formbildung, die die äußere Gestalt der Diatomeenzelle bedingt und der Entstehung der charakteristischen Muster unterschieden werden. Die folgende Darstellung schließt sich einer cytologischen Sichtweise an, deren Argumente sich in erster Linie auf die sorgfältige Interpretation licht- und elektronenmikroskopischer Aufnahmen der Diatomeenzelle stützen [10].

Die Zellteilung bei den Diatomeen

Die Bildung der Diatomeenschale ist an den Cyclus der vegetativen Zellteilung gebunden und erfolgt darin stets nach der Mitose (Abbildung 3). Im Endergebnis entstehen zwei unterschiedlich große Tochterzellen, von denen nur eine die ursprüngliche Größe der Mutterzelle bewahrt. Die Diatomeen teilen sich somit im Laufe der vegetativen Vermehrung allmählich bis zum Erreichen ihrer artspezifischen Minimalgröße. Dabei verändern sich Geometrie, Struktur und Inhalt der Zellen, wodurch die Identifizierung der Zellen erschwert sein kann (Abbildung 4). Der Größenschwund wird durch besondere Reproduktionszyklen wieder ausgeglichen (sexuelle Fortpflanzung, Bildung von Auxosporen), worauf hier aber nur am Rande hingewiesen werden soll (für nähere Informationen siehe z. B. [11]).

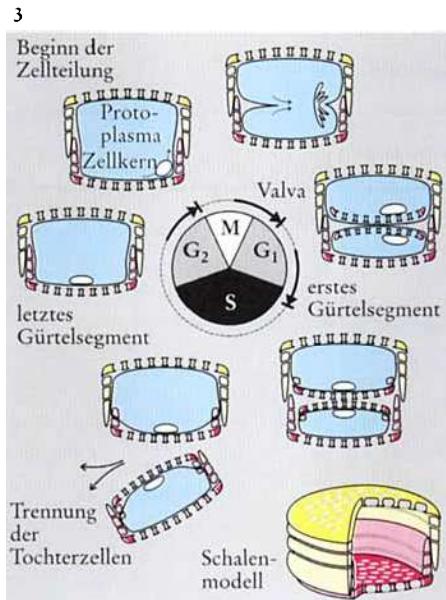


Abb. 3. Schema zur vegetativen Zellteilung bei den Diatomeen (nach [10]). Die Zellteilung wird durch ein Anschwellen des Protoplasten eingeleitet. Der Kern bewegt sich in dem dargestellten Beispiel von seiner ursprünglichen Position im Zentrum der Hypotheca zum Überlappungsbereich der Gürtel. Unmittelbar nach der Kernteilung (Mitose, M-Phase) erfolgt die Zellteilung, dabei löst sich der Protoplast im Bereich der Gürtelüberlappung von dem Kieselkalk; gleichzeitig beginnt die Ausbildung neuer Zellwände. Die Bildung der Valven („Schalendeckel“) und der Gürtelsegmente geschieht in zeitlich getrennten Schritten. Die Valven der Tochterzellen werden intrazellulär in einer spezialisierten Vesikel (*silica deposition vesicle*) geformt. Der Aufbau der Gürtel zu den Tochterzellen kann sich dagegen über die gesamte Interphase erstrecken. Die ursprüngliche Mutterzelle enthält also zunächst die Protoplasten der Tochterzellen mit unvollständig ausgebildeter Kieselkalkschale. Jede Tochterzelle erhält eine Halbschale (die größere Epitheca, hell abgesetzt) während die kleineren Unterschalen (Hypothecen, dunkel) neu gebildet werden. (Die Interphase wird traditionell untergliedert in die Phasen der DNS-Replikation (S-Phase) und verschiedene Wachstumsphasen (G₁- u. G₂-Phasen), vgl. allg. einführende Lehrbücher der Zellbiologie.)

Da sich die neuen Halbschalen der Tochterzellen innerhalb des starren Kieselkalks der Mutterzelle bilden, ist eine Übertragung der äußeren Form möglich: Die Schale der Mutterzelle dient bildlich ausgedrückt als Gußform (engl. *mould*), in welche das Bau- material Kieselsäure hineingepräst wird. Die Synthese der neuen Halbschalen geschieht in einem abgegrenzten Zellkompartiment, der *silica deposition vesicle* (SDV). Diese spezielle Vesikel wird kurze Zeit nach der Mitose gebildet und wächst als flacher Membransack entlang der Innenseite der bei der Zellteilung neu entstandenen Plasmamembran(en) (Abbildung 6). Die SDV entspringt vermutlich dem endoplasmatischen Reticulum der Zelle, der Ursprung liegt zunächst am Mittelpunkt

Tabelle 3. Technische und biologische Synthese strukturierter SiO_2 -Matrices im Vergleich.

	Zeolithsynthese	Einzellige Kieselalge
Reaktionszeit	Tags	Schalenbildung in Stunden
Konz. des anorg. Precursors	> 1 M	< 0,001 M
pH-Wert	6 – 14	6 – 8
Temperatur	125 – 200 °C	4 – 25 °C
Druck	1 – 100 bar	1 bar
Strukturbeschreibung	<ul style="list-style-type: none"> – kompakt – translatorisch repetitiv – mikroporös mit einheitlichen Poren (typisch: 0,3 → 2 nm) 	<ul style="list-style-type: none"> – schalenförmig – hierarchisch gegliedert – meso- und makroporös (Porendurchmesser von 5 nm → einige μm)

4

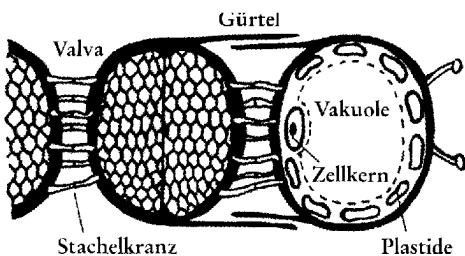
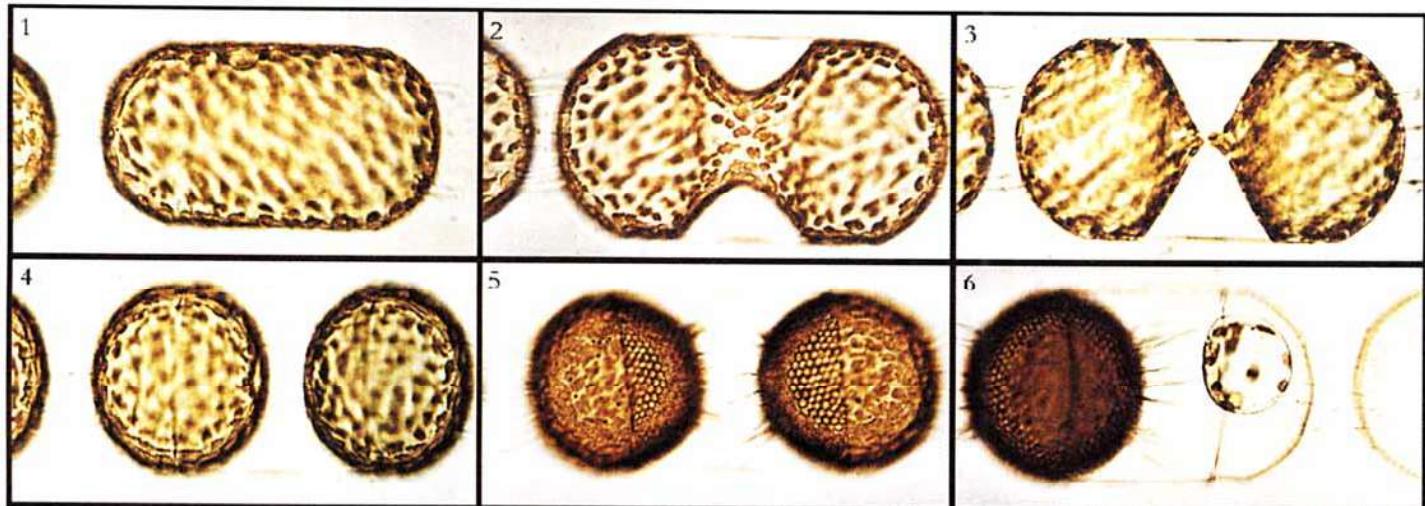


Abb. 4. Zellteilung bei der Diatomee *Stephanopyxis turris* (LM, 250 x) [11]. Die Durchfurchung des Protoplasten ist nach ca. 30 Minuten abgeschlossen (Bilder 1 – 4). Die dunklen Körper im Zellplasma sind die Chloroplasten der Zelle, die bei den Diatomeen wegen der Anwesenheit bestimmter Farbpigmente (Fucoxanthine) bräunlich erscheinen. Die Struktur der Kieselalgen ist bei dieser Spezies lichtoptisch nur schwer erkennbar. Die vegetative Vermehrung kann durch Ausbildung von Dauerstadien unterbrochen werden, etwa bei Nährstoffmangel. Die Zellwände der Dauersporen sind dann stärker verkieselt (zu erkennen an dem deutlich sichtbaren Wabenmuster), und die Anlage der Gürtel entfällt (Bilder 5 und 6). (Fotos: G. Drebes, BAH)

5

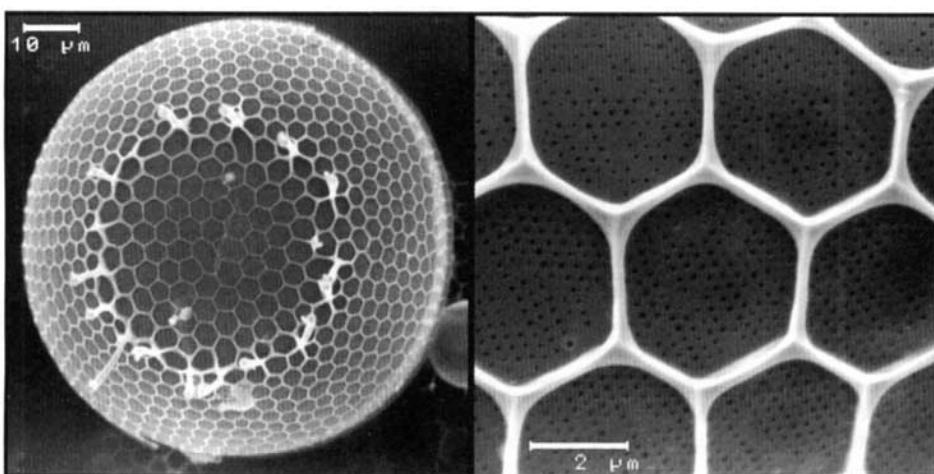


Abb. 5. Kieselalgen der Diatomee *Stephanopyxis turris* (REM). Gesamtaußenaussicht der domförmigen Valva im Normalstadium (links) und Detailansicht der hexagonalen Wabenstruktur (rechts) mit darunter liegender mikroporöser Membran. (Fotos: H. Halliger, BAH)

6

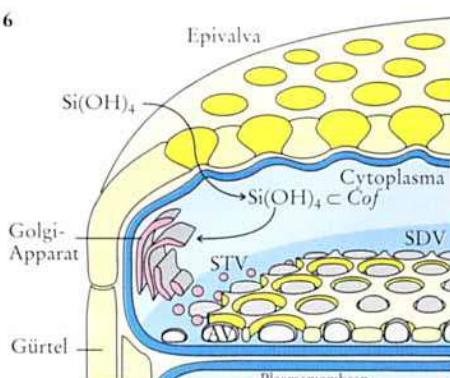


Abb. 6. Modell zum Siliciummetabolismus bei den Diatomeen. Die Bildung der Diatomeenschale erfolgt schrittweise durch Kondensation der im äußeren Nährmedium vorhandenen Kieseläsäure ($\text{Si}(\text{OH})_4$). Die Kieseläsäure wird zunächst in monomerer Form über einen aktiven Transporter aufgenommen, der in der äußeren Zellmembran lokalisiert ist [12].

Um die unkontrollierte Polymerisation der Kieseläsäure bei der Anreicherung im Zellplasma zu verhindern, erfolgt zunächst eine Maskierung, d. h. chemische Bindung an einen Cofaktor ($\text{Si}(\text{OH})_4 \subset \text{Cof}$), dessen chemische Natur noch unbekannt ist. Die vorübergehend maskierte Kieseläsäure wird vermutlich im Golgi-Apparat der Zelle gespeichert.

Aus dem Kieseläsäuredepot des Golgi-Apparates werden bei der Schalenbildung kleinere Transportvesikel (silica transport vesicles, STV) abgesondert, die mit dem eigentlichen Mineralisationsorganell der Zelle, der silica deposition vesicle (SDV), verschmelzen. In der SDV findet die Kondensation der Kieseläsäure statt; Form und Muster der Schale werden durch die Zellmatrix geprägt. (Zeichnung nach Angaben in [13])

der späteren Hypovalva (Bodenfläche der Zellwand), von der sich die Vesikel rasch radikal ausbreitet. Dabei windet sie sich um eine Vielzahl von kleineren Membranausstülpungen, die bei der vorhergehenden Durchfurchung des Zellplasmas entlang der Zellmembran angelegt wurden. Elektronenmikroskopische Studien legen nahe, daß es sich dabei um kleine Vesikel (*areolae vesicles*, AV) handelt, deren Anordnung sich häufig als eine einzelne Schicht dicht gepackter Bläschen darstellt. Die dichteste Anordnung von gleichförmigen Kugeln in einer Ebene wird mit einer hochsymmetrischen hexagonal dichten Packung erreicht; die sich ausbreitende SDV erhält einen Negativabdruck des Bläschenmusters (engl. *pattern*), was die sehr häufig zu beobachtende hexagonale Kammerstruktur (Bienenwabenmuster) der Diatomeevalven zwanglos erklärt (Abbildung 5). Insgesamt wird die Schalenmorphogenese so gesehen, daß das Siliciumdioxid als passives Füllmaterial in eine vorgefertigte Form (die SDV) abgelagert wird (*mould-prepattern-Hypothese*). Form und Muster der Diatomenschale werden über zeitlich synchronisierte Veränderungen des Cytoskelettes vorherbestimmt.

Die kurze Darstellung über die Biomineralsierung der Kieselsäure in den Diatomeen wäre an dieser Stelle eigentlich schon beendet. Der vorhergehende Abschnitt macht deutlich: Die Bildung der strukturierten Kieselchale ist ein sehr komplizierter Prozeß, dessen molekulare Grundlagen weitgehend unbekannt sind. Die *mould-prepattern-Hypothese* der Schalenmorphogenese ist eine Beschreibung der Vorgänge, eine Erklärung liefert sie jedoch nicht. Die Gestalt der Diatomeenschale wird im Zellplasma durch das Wirken unbekannter Kräfte präformiert, die – unter „bewußter“ Steuerung vom Zellkern aus – über das Cytoskelett der Zelle auf die sich bildende Kieselchale übertragen werden. Das Geheimnis der vielfältigen Muster und Formen wäre dann im Genom der Diatomeenzelle festgeschrieben, und es wäre die Aufgabe zukünftiger molekulargenetischer Studien, diese verschlüsselte Botschaft zu entziffern.

Es gibt berechtigte Zweifel, daß die Kenntnis der genetischen Information allein ausreichte, um den Vorgang der Formbildung zu verstehen. Die Einwände sind sowohl theoretischer als auch praktischer Natur. Eine Energiebilanz der Diatomeenzelle zeigt, daß lediglich 2 % der Energie des Gesamtstoffwechsels für die Bildung einer ausgereiften Schale benötigt

werden – eine Größenordnung weniger als für die Bildung eines vergleichbaren Cellulosegerüstes notwendig ist. Die Ausbildung und Strukturierung einer vollständigen Schale findet in manchen Fällen auch unabhängig von der Zellteilung statt. In den meisten Diatomeen wird zwar die äußere Schalenform an die Tochtergenerationen weitergegeben, die Mikrostrukturierung (z. B. die Verteilung und Häufigkeit der Mikroporen) unterliegt aber individuellen Schwankungen [14]. Es liegt der Verdacht nahe, daß an der Schalenbildung weit weniger komplexe Steuerungsmechanismen beteiligt sind, als wir dies zunächst vermuteten.

Lernen von der Natur: der Weg zu biologisch inspirierten Materialien

Wir können die Frage nach dem Ursprung der Gestalt auch von einer anderen extremen Position stellen: Gibt es grundlegende (und vermutlich einfache) stoffliche Eigenschaften im „System Diatomeenzelle“, die – bei geeigneter Kombination – zu einer spontanen Strukturbildung führen? Zur Beantwortung dieser Frage müssen wir uns kurz den Eigenschaften des Baumaterials, dem SiO_2 , zuwenden.

Die Kondensation der Kieselsäure

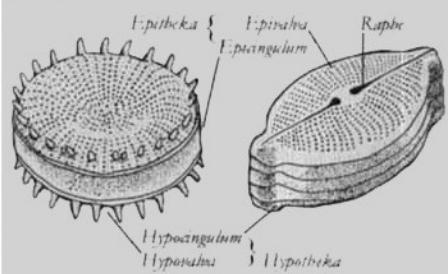
Über die Chemie des Siliciumdioxids in wässrigen Systemen gibt es umfangreiche Monographien [15], es sollen hier lediglich einige morphologische Aspekte erwähnt werden. Bei neutralem pH-Wert löst sich SiO_2 in reinem Wasser bis zu einer Sättigungskonzentration von 2 mM in monomerer Form (Kieselsäure, $\text{Si}(\text{OH})_4$). Bei höheren Konzentrationen kommt es zu Kondensationsreaktionen, in deren Verlauf kolloidale Partikeln aus hydratisiertem Siliciumdioxid gebildet werden (Solbildung). Die Aggregation der kolloidalen Partikeln führt zu dreidimensionalen Netzwerken, deren Mikrostrukturierung sich aus der Größe der Kolloidpartikeln und dem Vernetzungsgrad ergibt (Abbildung 7). So führt die Kondensation von nanometergroßen, globulären Partikeln zu Kolloidgele mit ausgeprägter Feinstruktur („Perlenkette-Struktur“). Dagegen bilden sich Polymere aus der Quervernetzung linearer und verzweigter eindimensionaler Polymerketten („Spinnennetz-Struktur“).

Der innere Aufbau der Kieselgele war den Naturforschern vor mehr als 100 Jahren weit-

Kieselalgen

Kieselalgen [36] (*Diatomeen*, von griech. *diátomos* = zerschnitten, geteilt) sind einzellige eukaryotische Organismen, die zu meist vereinzelt leben, manchmal aber auch Kolonien bilden. Ihre Zellgröße schwankt zwischen Bakteriengröße (< 2 µm) und Riesenformen mit Durchmessern von mehr als 2 mm. Das auffälligste Merkmal ist die verkiezelte Zellwand (*Frustel*), die aus zwei sich überlappenden Halbschalen (*Thicken*) besteht, vergleichbar mit einer Petrischale bestehend aus dem kleineren Schalenboden (= *Hypotheca*) und dem überlappenden Schalendeckel (= *Epitheca*). Die Klassifizierung beruht im wesentlichen auf strukturellen Details der Schalenmorphologie, daher existiert eine umfangreiche Terminologie für die silikatischen Komponenten der Zellwand. Nach dem zur Zeit üblichen taxonomischen System bilden die Kieselalgen im Pflanzenreich unter der Abteilung *Heterokontophyta* eine eigene Klasse (*Bacillariophyceae* = *Diatomeen*). Man unterscheidet zwei Ordnungen, die der centrischen Diatomeen (*Centrales*) und der pennaten Diatomeen (*Pennales*).

Skizze 1



Schematischer Bauplan einer centrischen (links) und einer pennaten (rechts) Diatomee.

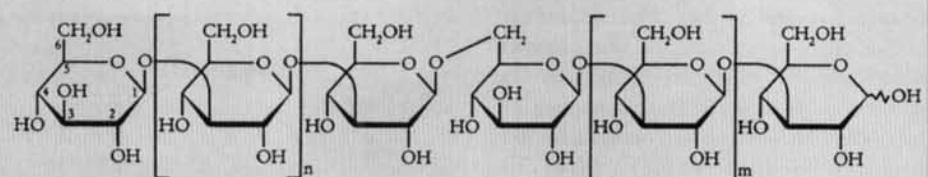
Die beiden Ordnungen umfassen zusammen etwa 250 Gattungen mit weit über 10 000 Arten. Die Kieselalgen bilden damit die umfangreichste Klasse der einzelligen Lebewesen (*Protisten*). Mit ihrer Fähigkeit zur Photosynthese gehören sie zu den wichtigsten Primärproduzenten von organischer Substanz und bilden somit die Nahrungsgrundlage für das Leben in Gewässern. Kieselalgen kommen in allen Klimazonen der Erde im Meer-, Brack- und Süßwasser vor; insbesondere besteht das Phytoplankton der lichtdurchfluteten oberflächennahen Zonen der Weltmeere zu ei-

nem großen Teil aus Kieselalgen. Massenvermehrungen von Diatomeen sind leicht an der bräunlichen Färbung der Gewässer erkennbar. Die Farbwirkung wird durch das Pigment Fucoxanthin hervorgerufen, welches die Chloroplastenfarbstoffe Chlorophyll *a* und *c* in der Zelle überdeckt. Wichtigste Reservestoffe sind Chrysolaminaran, ein β -1,3-Glucan (Skizze 2), welches in Vakuolen vorkommt, sowie Lipidtröpfchen, die im Plasma verteilt vorliegen.

Kieselalgen sind nach entwicklungs geschichtlichen Maßstäben eine verhältnismäßig junge Klasse von Organismen. Die ersten Spuren finden sich in der frühen Jurazeit, vor 190 – 180 Millionen Jahren. Es waren zunächst centrische Diatomeen, die sich in der frühen Kreidezeit (vor 140 Millionen Jahren) weit verbreiteten. Erst in der späten Kreidezeit, vor 70 Millionen Jahren, erschienen die pennaten Diatomeen, die sich dann im Eozän stark entwickelten.

Die fossilen Kiesel schalen der Diatomeen

Skizze 2



Chrysolaminaran, ein (1 → 3)- β -D-verknüpftes Glucan

weisen eine große Haltbarkeit auf. So entstanden allmählich sedimentäre Ablagerungen von erheblicher Schichtdicke. Besonders reines, von anderen Beimengungen freies Schalenmaterial, hat sich während des Tertiärs (60 Mio) und Quartärs (2 Mio) in flussarmen Binnenseen und flachen Meeren abgesetzt. Diese Kieselerde (*Kieselgur*, *Diatomit*) bildet an manchen Stellen Schichten von mehr als 100 m Dicke, die wirtschaftlich nutzbar sind und in größerem Umfang in Gebieten der ehemaligen Sowjetunion, Nordamerika (Kalifornien), Nordafrika und Großbritannien abgebaut werden. Die Diatomite mit sandiger oder schieferartiger

Struktur werden vorwiegend als Filtermasse, Füllmittel und Isoliermaterial verwendet. Die spektakulärste Verwendung fand das Material durch Alfred Nobel, der es 1876 für die Herstellung des ersten Dynamits benutzte.

Mit Hilfe der Diatomeenanalyse der Sedimente lassen sich wertvolle Schlüsse über den historischen Ablauf von biologischen, vegetationsgeschichtlichen, geologischen und klimatischen Prozessen ziehen. Sie ergänzt die Pollenanalyse und ¹⁴C-Methodik, um marine und limische Ablagerungen zeitlich genau datieren zu können.

A

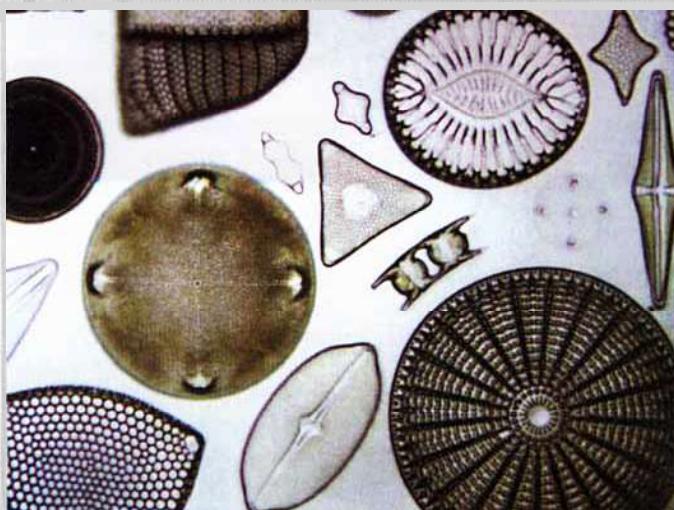


Abb. A. Diatomeen sind die bedeutendsten Biomasse- und Sauerstoffproduzenten im Süßwasser und im Meer. Ihre komplexen, artspezifischen Zellwandstrukturen aus Siliciumdioxid sind von außergewöhnlicher Schönheit. Die mikroskopische Untersuchung von Diatomeen ist eine große Herausforderung, denn oft lassen sich die feinen Strukturen nur mit den besten Objektiven auflösen. Zu Vergleichszwecken haben Spezialisten weltweit Referenzsammlungen der beschriebenen Gattungen, Arten oder Varietäten angelegt. Eine der größten ist die Privatsammlung von Friedrich Hustedt, die 1968 dem Institut für Meeresforschung in Bremerhaven übergeben wurde und heute am Alfred-Wegener-Institut angesiedelt ist. Sie umfasst mehr als 60 000 mikroskopische Präparate, 20 000 Materialproben und über 4000 Literaturtitel.

B

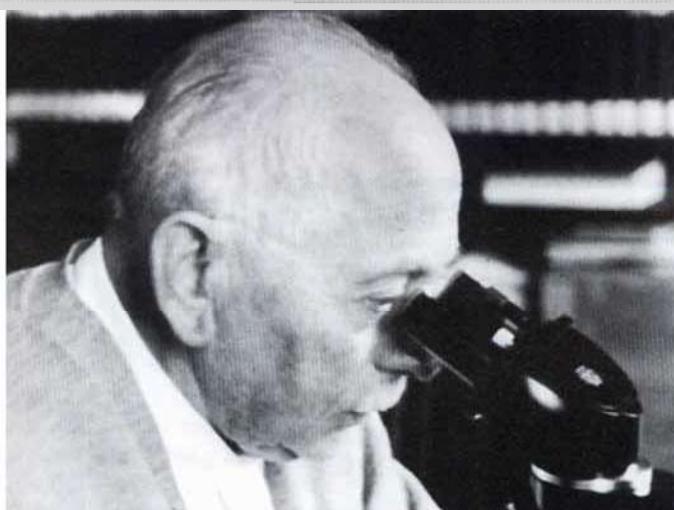


Abb. B. Dr. h. c. Friedrich Hustedt (1886 – 1968), seit 1924 Rektor einer Volksschule in Bremen, beschäftigte sich in seiner Freizeit vor allem mit Süßwasserdiatomeen, die er aus den Flüssen und Mündungsgebieten in ganz Norddeutschland mitbrachte. Hustedt wurde 1939 vom Schuldienst beurlaubt, um sich vollständig der Diatomeenforschung widmen zu können. 1963 verkaufte er seine Sammlung an das Land Bremen mit der Auflage, diese nach seinem Tode interessierten Wissenschaftlern zugänglich zu machen. Ein entsprechender Arbeitsplatz wurde 1965 am Institut für Meeresforschung in Bremerhaven eingerichtet. Zur Zeit wird an einer Datenbank gearbeitet, die auch die umfangreichen Archivinformationen enthält. Sie soll in naher Zukunft auch über das World Wide Web zugänglich sein. Fotos: R. Crawford, Alfred-Wegener-Institut.

gehend unbekannt, man unterschied lediglich zwischen „*amorphen und kristallinischen*“ Kieselsäuren. Zugleich war die systematische Erforschung der filigranen Strukturen der Diatomeenschalen seit dem Beginn des 19. Jahrhunderts bereits weit vorangeschritten. Diatomeen waren zu jener Zeit beliebte Objekte zum Testen der optischen Auflösung von Mikroskopen. Professor Max Schultze war einer der ersten Naturforscher, der auf morphologische Ähnlichkeit der Struktur von Diatomeenschalen „vergleichen mit gewissen aus Fluorkiesel künstlich darstellbaren Kieselhäuten“ verwies (Abbildung 8 und 9). Die „Kieselhäute“ wurden durch Zersetzung von gasförmigen Siliciumtetrafluorid an feuchten Oberflächen erhalten [16].

Offensichtlich war Schultze von der Idee fasziniert, die Bildung der verkieselten Diatomeenschalen auf einfache Prinzipien zurückzuführen. Er schrieb: „Jedenfalls liegt es nahe, da die erwähnte Zeichnung [der künstlich dargestellten Kieselsäuren, Anm. d. Verf.] vielen verschiedenen Diatomeenarten in wesentlich gleicher Weise zukommt, den letzten Grund derselben vielleicht weniger in einen organischen Bildungsprozess, vielmehr in die die Abscheidung der Kieselerde ... überhaupt beherrschenden Gesetze zu verlegen. Und wenn sich Krystallisation als letzter Grund nachweisen liesse, so wäre das Rätsel gelöst“.

Ein Problem, dem Schultze bei seinen Experimenten gegenüberstand, war die Tatsache, daß sich hexagonale Kugelpackungen von hexagonalen Waben der transparenten Objekte im Lichtmikroskop oftmals nicht unterscheiden lassen.

Formprägung von Kieselgelen durch organische Template

Tatsächlich gelang die gezielte Darstellung von SiO_2 -Materialien mit regelmäßigen Poren erst ca. 100 Jahre später mit der Entwicklung der Zeolithe. Die technologische und wirtschaftliche Bedeutung von porösen silikatischen Materialien kann an dieser Stelle nur andeutungsweise dargestellt werden. Gegen Ende der 60er Jahre wurden die damals üblichen, amorphen Silika-Alumina-Crakkatalysatoren durch die Zeolithe verdrängt. Diese kristallinen Alumosilikate haben seitdem einen Siegeszug als heterogene Katalysatoren angetreten. Zeolithe weisen formstabile periodische Anordnungen von Hohlräumen auf, die über Kanäle miteinander verbunden sind und in denen sich Lösungsmittelmo-

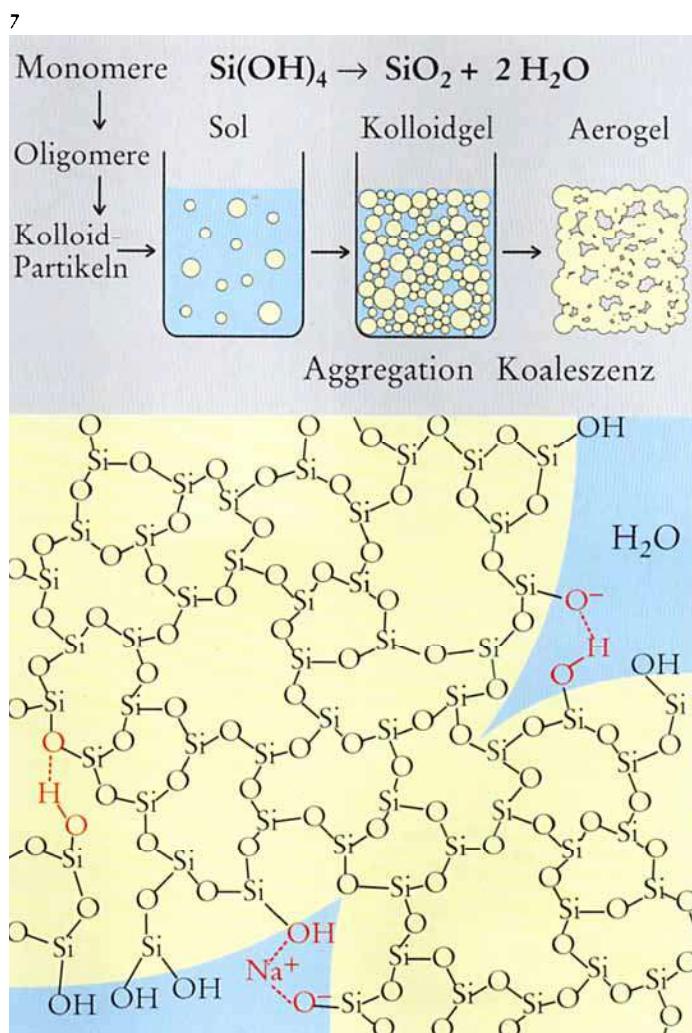


Abb. 7. Die Sol-Gel-Chemie der Kieselsäure in wässrigen Lösungen. Oben: Die Kondensation der monomeren Kieselsäure führt zur Bildung von Kolloidgelen, die aus einem Netzwerk ver-

knüpfter kugelförmiger Siliciumdioxidpartikeln bestehen. Dabei bildet sich zunächst ein Sol aus diskreten, gelösten Kolloidpartikeln (typische Durchmesser: 4 – 100 nm), die im weiteren Verlauf unter Ausbildung kovalenter Si-O-Bindungen miteinander verschmelzen (Koaleszenz). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleiben formstabile poröse Glaskörper mit hohen spezifischen Oberflächen zurück (typische Werte: 500 – 1000 m^2/g). Die Bedingungen, unter denen die feuchten Gele getrocknet werden, prägen die Beschaffenheit der Hohlraumstrukturen: Bei den Aerogelen wird das wässrige Lösungsmittel besonders schonend durch ein inertes Lösungsmittel verdrängt (z. B. flüssiges CO_2 , „superkritische Trocknung“), und das Kolloidskelett bleibt vollständig erhalten. Xerogele werden dagegen durch gewöhnliche Verdampfung des Lösungsmittels erhalten, wobei mit steigender Temperatur das Gelnetzwerk stark zunehmend sinternt und die Porosität des Materials abnimmt. Unten: Einzelne Gelpartikeln bestehen aus amorphem Siliciumdioxid mit folgender innerer Struktur: Jedes Si-Atom ist tetraedrisch von vier O-Atomen umgeben (das nicht abgebildete vierte O-Atom befindet sich bei der gewählten Darstellung entweder direkt ober- oder unterhalb der Si-Atome), jedes O-Atom ist an maximal zwei Si-Atome gebunden. Die Tetraeder aus O-Atomen sind stets über ihre Ecken verknüpft, nicht über die Kanten oder Flächen. Durch unvollständige Kondensation bindet ein geringer Teil der inneren Si-Atome auch Hydroxylgruppen. Die Si-Atome der Peripherie sind dagegen stets an ein oder zwei Hydroxylgruppen, die Oberfläche der Kieselgelteilchen ist daher stark hydratisiert. Bei pH-Werten > 3 werden die terminalen Silanolgruppen zunehmend deprotoniert, und die Oberfläche der Kieselgelteilchen hat eine negative Nettoladung. Gelbildung erfolgt zunächst durch Aggregation der diskreten Kolloidpartikeln über Salz- oder Wasserstoffbrücken. An der Kontaktgrenze werden die Kolloidpartikeln dann durch fortschreitende Kondensation kovalent verknüpft [15].

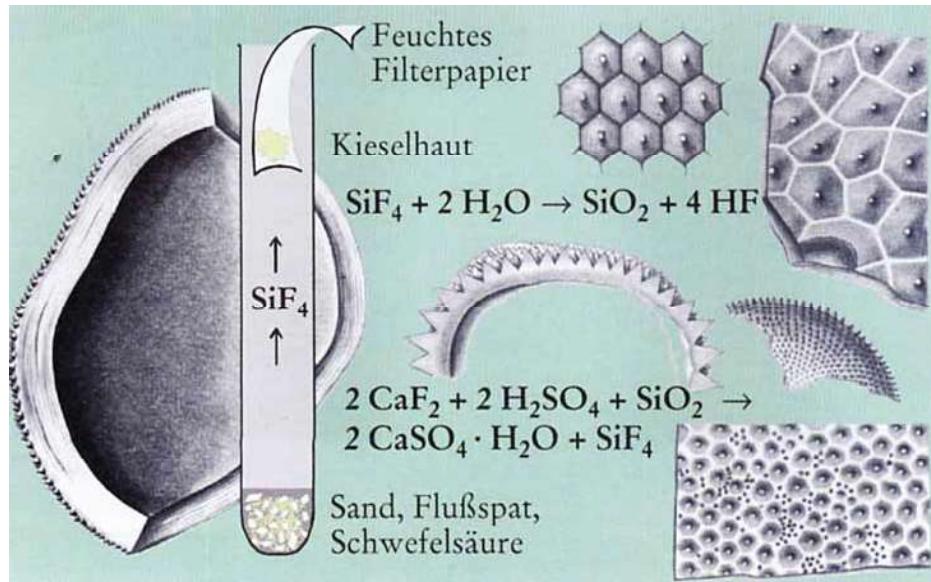


Abb. 8. Schultze's historische Versuche zur Bildung künstlicher Diatomeen. Die komplizierten und ästhetisch reizvollen Muster der Diatomeenschalen haben Naturforscher schon frühzeitig angeregt, ihre Bildung auf einfache Prinzipien zurückzuführen. Schultze beschrieb bereits 1863 Versuche zur Herstellung von dünnen Kieselmembranen, die im Lichtmikroskop Wabenstrukturen erkennen ließen. Die Kieselmembranen wurden durch Zersetzung von Siliciumtetrafluorid an einem feuchten Stück Filterpapier erhalten. Je nach Dauer der Versuche wurden unterschiedliche Strukturen erhalten: dünne, hexagonal gemusterte Membranen nach einigen Tagen, wulst- und bläschenförmige Kieselbildungen nach einigen Wochen. Die im Hintergrund abgebildeten Skizzen stammen aus der Publikation von M. Schultze [16].

leküle frei bewegen können. Für die Synthese werden aus wäßrigen Lösungen von Silikaten und Aluminaten entstandene Gele einige Tage unter Hydrothermalbedingungen

($T > 100^\circ\text{C}$, Druck) gealtert. Es zeigte sich, daß Größe und Form der Hohlraumstrukturen durch Zusatz von Templatmolekülen (z. B. quartäre Ammoniumionen) während

der Gelierungsphase weitgehend definiert werden können. Auf diese Weise konnten formseliktive Katalysatoren mit Porengrößen im Bereich von $6 - 13 \text{ \AA}$ ($0,6 - 1,3 \text{ nm}$) synthetisiert werden [18].

Tabelle 4. Formprägung von Siliciumdioxidgelen mit organischen Templatien.

Bezeichnung	Templat, Prägematrix	Ordnungsparameter	Repräsentative Beispiele
Kieselgel	(-)	Wachstumskinetik u. Vernetzung der Kolloidpartikeln	Aerogele, Xerogele [23]
Porosile	kleine Einzelmoleküle	kristallin, einheitlich mikroporös (Poredurchmesser $d < 2 \text{ nm}$)	DOH, Dodecasil 1H [24]
Mesoporöse Kieselgele	Makromoleküle, lyotrope Mesophasen, flüssigkristalline Phasen Mikroemulsionen	einheitlich oder multimodal mesoporös ($d = 2 - 50 \text{ nm}$) makroskopisch homogen	MCM-41 [20] Kresge <i>et al.</i>
Makroporöse Kieselgele	Emulsionen Latexdispersionen	makroskopisch inhomogen mit perfekt hexagonalen Wabenstrukturen und einstellbaren Porengrößen ($d = 50 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$)	Pinc <i>et al.</i> [25] Stein <i>et al.</i> [26]
Diskrete SiO_2 -Partikeln	Öl/Wasser-Emulsionen, Vesikeln	meso- und makroporös ($d > 50 \text{ nm}$) in räumlich getrennten Bereichen, hierarchisch gegliedert	Ozin's „shell mimetics“ und „skeletons in the beaker“ [27]

Mit einer Porengröße von $1,3 \text{ nm}$ scheint die Entwicklung von Zeolithen eine natürliche Grenze zu erreichen, die mit der Stabilität bestimmter Übereinheiten zusammenhängt, welche in den Netzwerken aus spitzenverknüpften Tetraedern regelmäßig gefunden werden. Diese magische Grenze wurde in jüngster Zeit durch die Entdeckung der M41-Silikate durch eine industrielle Forschungsgruppe aufgehoben (Mobil Oil Corp., 1992) [20]. Diese mesoporösen, nichtkristallinen Silikate enthalten hexagonal dichtgepackte Röhrensysteme, die entstehen, wenn die Kondensationsreaktionen in den Zwischenräumen kolumnar angeordneter, zylindrischer Mizellen ablaufen (Abbildung 10). Durch Variation der Kettenlängen der Amphiphilalkylgruppen erhalten die geprägten Gele Poren mit gleichförmigen Durchmessern im Bereich von $2 - 10 \text{ nm}$, deren perfekte hexagonale Anordnung sich oftmals über Bereiche von einigen Mikrometern erstreckt.

Wir erkennen hier eine deutliche Parallele zur Bildung der Muster in den Schalen der Diatomeen: Dem amorphen anorganischen Material wird durch geeignete organische Templatien eine Struktur aufgeprägt, die es unter Gleichgewichtsbedingungen in rein wäßriger Lösung nicht bildet (Tabelle 4). Voraussetzung

für diese Art der Formprägung ist, daß die Grenzflächen zwischen der hydrophilen anorganischen und der hydrophoben organischen Phase durch „Kunstgriffe“ kompatibel werden, da sonst vollständige Entmischung eintreten würde. Die organische Prägephase besteht daher vollständig oder zumindest zu einem gewissen Teil aus Amphiphilen (grenzflächenaktive Tenside, „Seifenmoleküle“), die sich in der Grenzschicht zwischen den nicht kompatiblen Phasen anreichern (vgl. Abbildung 11). Seit langem ist bekannt, daß sich geordnete Überstrukturen in Wasser-Tensid-Gemischen („lyotrope Mesophasen“) oder in komplizierteren Wasser/Öl/Tensid/Cotensid-Gemischen (Mikroemulsionen, „bikontinuierliche Phasen“) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung ausbilden [28]. Offensichtlich entstehen solche Überstrukturen auch dann, wenn die wässrige Phase sukzessive durch eine anorganische Komponente ersetzt wird. Für diesen Zweck scheinen alle anorganischen Materialien geeignet zu sein, die amorphe Gel- oder Glasstrukturen bilden können. Hydratisiertes Siliciumdioxid verhält sich in dieser Hinsicht mustergültig, da sich die Oberfläche der kondensierenden Kieselgele wegen der starken Hydratisierung (adsorbierte Wassermoleküle) und der Vielzahl an terminalen Silanolgruppen sehr wasserähnlich verhält.

Bei den bisher besprochenen Kieselgelen handelt es sich durchweg um Materialien, die bei einer gegebenen Zusammensetzung eine einheitliche innere Struktur ausbilden und deren äußere Begrenzung durch die Abmessungen des Reaktionsgefäßes limitiert wird. Eine morphologische Ähnlichkeit zu den Schalenstrukturen der Diatomeen ist zunächst nicht feststellbar. Einen Schritt in Richtung auf die biomimetische Synthese gegliederter und diskreter Schalenstrukturen gelang verschiedenen Forschergruppen in jüngster Zeit [27, 29], wobei hier die Strategie von Schüth und Mitarbeitern kurz vorgestellt werden soll [30]. Diese erhielten Kieselgel-Hohlkugeln mit Durchmessern von 1 – 100 µm durch Hydrolyse eines Siliciumprecursors in der Öl/Wasser-Grenzschicht einer wässrigen Makroemulsion (Abbildung 13). Von besonderem Interesse ist bei diesem Verfahren, daß die auf das Öltröpfchen aufwachsende Kieselgelschicht zusätzlich mesoskopisch strukturiert ist. Offensichtlich hat der Zusatz des Amphiphils hier zwei Funktionen: Die Stabilisierung der Öltröpfchenemulsion auf der makroskopischen Ebene und die Bildung einer lyotropen Mesophase mit dem

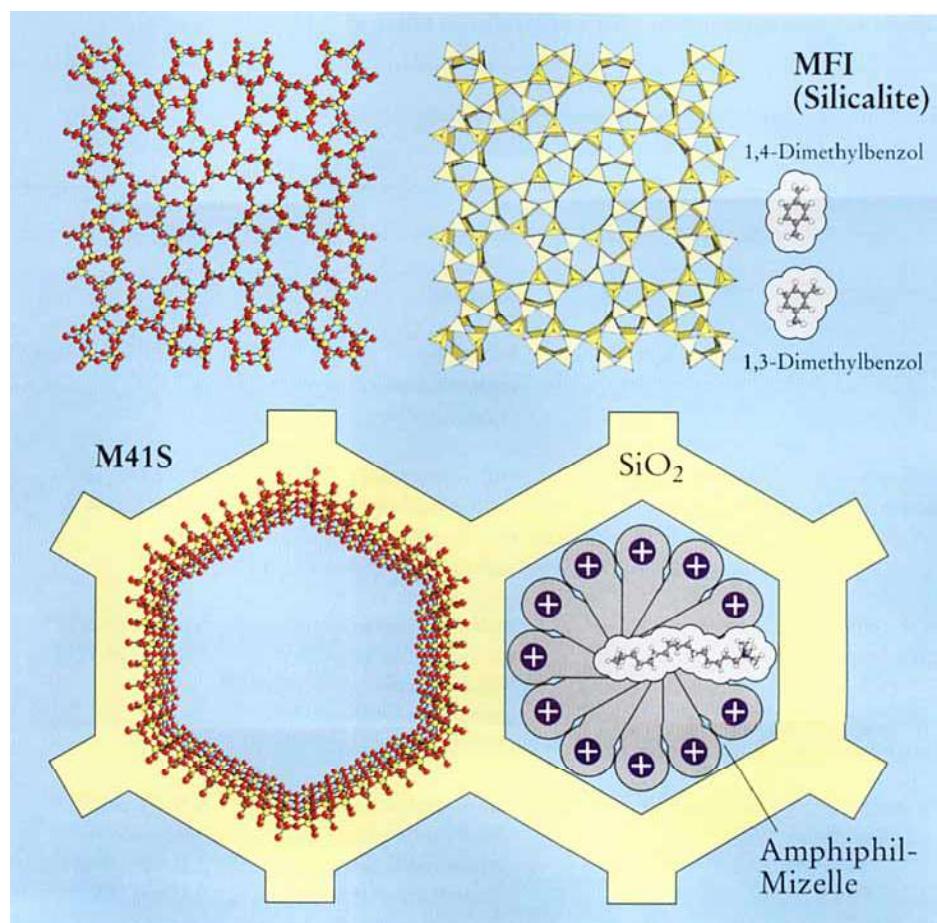
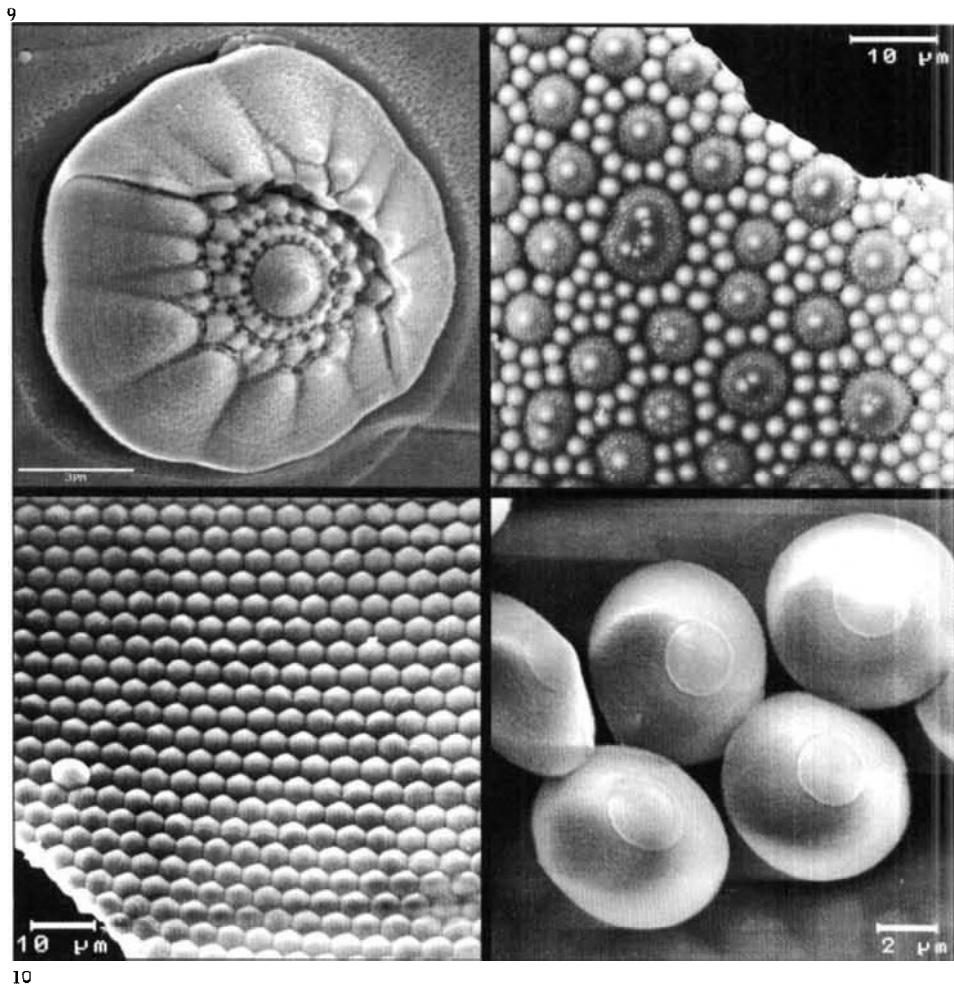


Abb. 9. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kieselhäuten, die nach dem Verfahren von Schultze hergestellt wurden. Wabenmuster entstehen durch dichte Schichtpackungen kolloidaler Siliciumdioxidpartikeln. Vereinzelt werden auch Aggregate mit komplizierterer Morphologie beobachtet, z. B. „Seepocken“ (links oben) oder „Kegelschnecken“ (rechts unten). Hexagonal perforierte Schichten mit einer Ähnlichkeit zu den gekammerten Diatomeenvalven wurden bislang nicht gefunden [17].

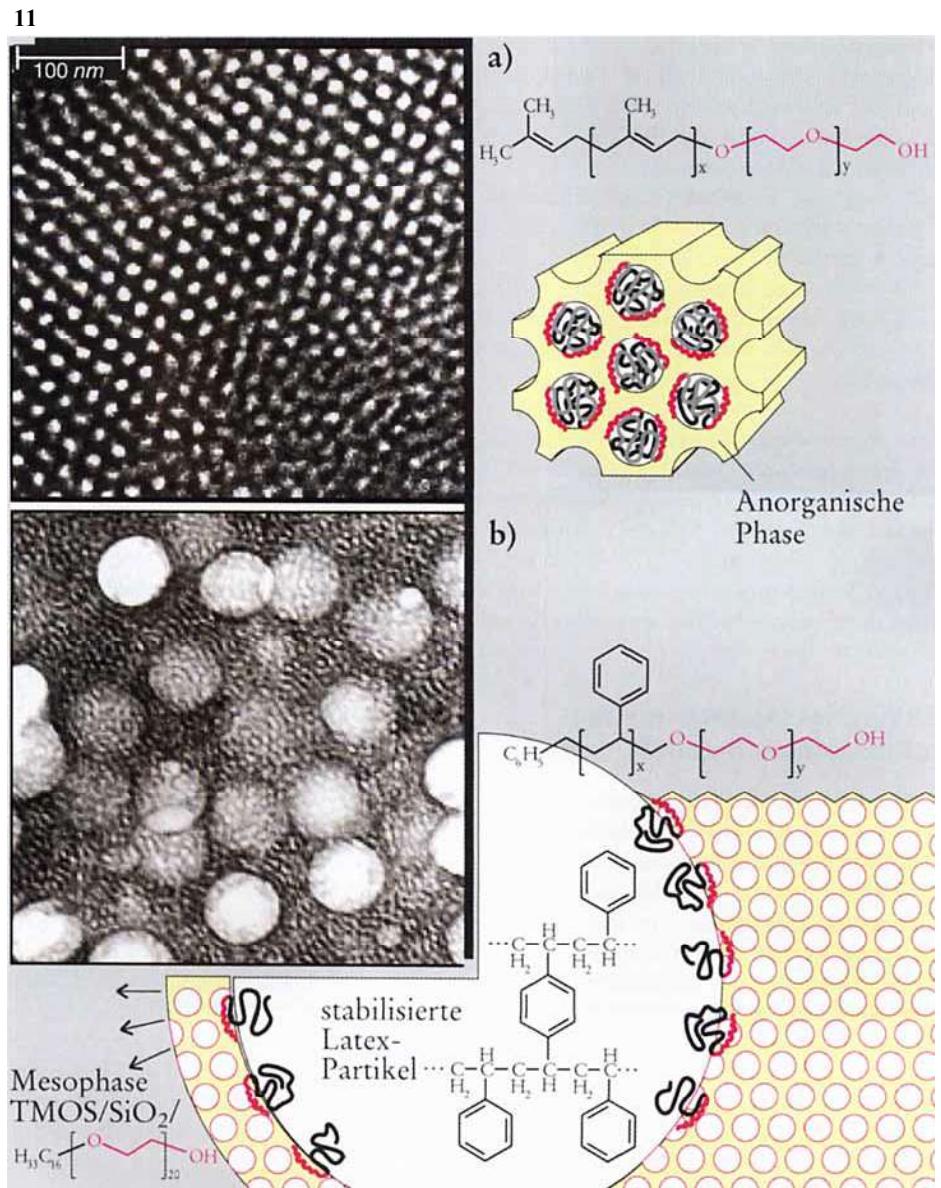


Abb. 10. Poröse, künstlich erzeugte Siliciumdioxidfestkörper im Strukturvergleich. Oben: Kugel-Stab- und Polyederdarstellung der Kristallstruktur von Silicalite (Blick in die 10-gliedrigen Kanäle entlang der kristallographischen y-Achse, mit einem Porendurchmesser von ca. 5,5 Å) [19]. Vom Strukturtyp MFI leiten sich eine Reihe mikroporöser Zeolithe ab, die bei petrochemischen Anwendungen eine wichtige Rolle spielen. Ersetzt man z. B. in der Struktur von Silicalite einen Teil der Si^{4+} -durch Al^{3+} -Kationen, so erhält man ZSM-5 ($\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{9-n}\text{O}_{19}] \times 16 \text{ H}_2\text{O}$; $n < 27$). Dieser formselektive Katalysator wird u. a. zur Isomerisierung von Xylool eingesetzt, wobei der Anteil des gewünschten para-Isomers im Gemisch gesteigert wird. Unten: Ausschnitt aus der idealisierten Struktur eines mesoporösen M41-Silikates. Diese Siliciumdioxidfestkörper entstehen bei der templatgesteuerten Kondensation von Kieselsäure in wässrigen Mikroemulsionen. Amphiphile wie das hier abgebildete Hexadecyl-trimethylammoniumkation bilden bei bestimmten Konzentrationen langgestreckte zylinderförmige Mizellen, die sich in hexagonal dicht gepackten Reihen anordnen können. Die Kondensation der Kieselsäure findet dann in den Zwischenräumen der gepackten Mizellen statt. Nach dem Entfernen des organischen Templates wird ein amorphes Siliciumdioxid erhalten, das offene, periodisch angeordnete Kanäle mit Porendurchmessern von 40 Å enthält. Systematische Untersuchungen zeigen, daß die Porenweite durch Variation des Amphiphils und durch Zusatz organischer Hilfsstoffe beliebig zwischen 15 und 100 Å eingestellt werden kann [20].

Abb. 11. Seit der Präsentation der M41-Silikate boomt die Entwicklung mesoporöser Materialien, wobei zunehmend verfeinerte Template zum Einsatz kommen und die Untersuchungen auch auf andere anorganische Materialien ausgedehnt werden. Zwei aktuelle Beispiele geben einen Ausblick auf zukünftige Aspekte der templatgesteuerten Festkörpersynthesen:

- Prägung von anorganischen Festkörpermatrices durch supramolekular organisierte AB-Blockcopolymeren [21],
- gleichzeitige Prägung von Festkörpern durch organische Template auf unterschiedlichen Größenebenen [22]. Zum Einsatz kommen Latexteilchen, deren Oberfläche durch Verankerung nichtionischer Tenside hydrophil modifiziert wurde, die in ein hierzu kompatibles, lytrop organisiertes System aus Amphiphil und dem kondensierenden Kieselgel gebracht werden. Nach dem Entfernen der organischen Bestandteile verbleibt ein schwammförmiges Siliciumdioxid mit einer bimodalen Verteilung der Porengrößen.

Vom Prinzip her ähnliche selbstorganisierte Vorgänge spielen sich vermutlich auch bei der Bildung der hierarchisch gegliederten Schalen der Diatomeen ab, wobei Biomembranen und Vesikeln die Rolle der organischen Template übernehmen. (TEM-Aufnahmen: A. Du Chesne, U. Wiesner, MPI für Polymerforschung, Mainz; und C. Goeltner, MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Berlin).

kondensierenden Kieselgel in einer räumlich begrenzten Schicht. Es findet also ein Prozeß statt, der dem anorganischen Material simultan eine äußere Form und eine innere Struktur aufprägt. Wie die Autoren ferner berichten, hängt die Morphologie der erhaltenen Teilchen stark von den Synthesebedingungen ab. So werden bei niedrigen Rührgeschwindigkeiten faserige Strukturen erhalten, die bei Erhöhung der Rührgeschwindigkeit zunehmend in Partikel mit kugelförmiger Gestalt übergehen.

Wie in Abbildung 12 schematisch dargestellt ist, liegt hier bereits ein funktionales Modellsystem vor, das verschiedene Aspekte der Schalenmorphogenese bei den Diatomeen imitiert: ein – wenn auch einfacher – Siliciummetabolismus, eine selbstorganisierte Formentstehung und ein selbstterminiertes Schalenwachstum.

Zukünftige Aspekte der biomimetischen Materialforschung

Anhand der Schalenmorphogenese bei den Diatomeen wurde hier exemplarisch dargestellt, wie Erkenntnisse aus den biologischen Disziplinen und den Materialwissenschaften ineinander greifen können und sich innovative Strategien zum Aufbau neuartiger gegliederter Materialien aus Siliciumdioxid ergeben. Nach den Prinzipien der Biomineralisierung lassen sich auch Systeme aus Materialien aufbauen, die in der Natur nicht vorkommen. Deutliche Erfolge wurden hier in jüngster Zeit auf dem Gebiet der gezielten Mineralisation extrem einheitlicher Metalcluster und Kristallite in biomimetischen Wirtsmatrizen [32] und bei der Synthese mesoporöser Metalloxide erreicht [33].

Zwar sind wir noch weit entfernt von der routinemäßigen Herstellung anorganischer Materialien, die eine den natürlichen Systemen vergleichbare Gliederung aufweisen (vgl. Abbildung 1), doch lohnt es sich, über biomimetische Verfahren zur Erzeugung komplex strukturierter Materialien nachzudenken [34].

Dieser logische Weg – die Analyse der (molekulär-)biologischen Aspekte, die Abstraktion der biologischen Vorgänge zu einem vereinfachten Modell und die Umsetzung der Modellvorstellungen in ein konkretes Syntheseprinzip – bildet das Paradigma für den neuen, sich rasch etablierenden Forschungszweig der biomimetischen Materialwissenschaften [35].

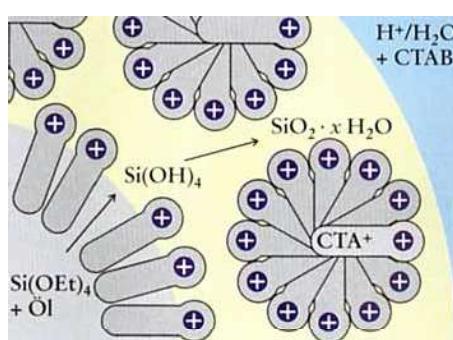


Abb. 12. Primitive Schalenstrukturen können entstehen, wenn die Ausbildung der anorganischen Phase auf einen schmalen räumlichen Bereich begrenzt wird und die Ausgangsstoffe für das weitere Wachstum der Mineralphase limitiert sind. Bei der katalysierten Hydrolyse von Tetraethoxysilan ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) in einer Öl/Wasser-Makromulsion erhielten Schüth und Mitarbeiter poröse Hohlkugeln aus Kieselgel [30]. Die Entstehung der Kugeln konnte lichtoptisch verfolgt werden. Demnach diffundiert der in dem Öltröpfchen vorhandene Kieselzsäure-precursor an die Öl/Wasser-Grenzfläche, wo eine rasche Hydrolyse stattfindet. Bei der weiteren Kondensation der Kieselzsäure wächst das Kieselgel als dünne Schicht um das Öltröpfchen. Die Feinstruktur der Kieselhaut wird vermutlich durch die Anwesenheit der Amphiphilmoleküle (CTAB, Cetyltrimethyl-ammoniumbromid) verursacht: Diese stabilisieren nicht nur das Öltröpfchen in dem wässrigen Reaktionsmedium, sondern bilden mit dem kondensierenden Kieselgel eine geordnete Mesophase.

Unser Verständnis über die molekularen Grundlagen der Biomineralisierung, insbesondere über die dynamischen Vorgänge der Musterbildung und der Formentstehung, ist zur Zeit noch rudimentär. Es ist aber abzusehen, daß sich die chemische Grundlagenforschung in zunehmendem Maße dem Phänomen der Selbstorganisation und den chemischen Prinzipien der Morphogenese zuwenden wird.

Danksagung

Mein Dank gilt allen Personen, die mir Bilder für den vorliegenden Aufsatz zur Verfügung gestellt haben. Mein besonderer Dank gilt Frau Hannelore Halliger für die freundliche Hilfe und Beratung bei der Anzucht von Diatomeenkulturen. Dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit durch ein Liebig-Stipendium.

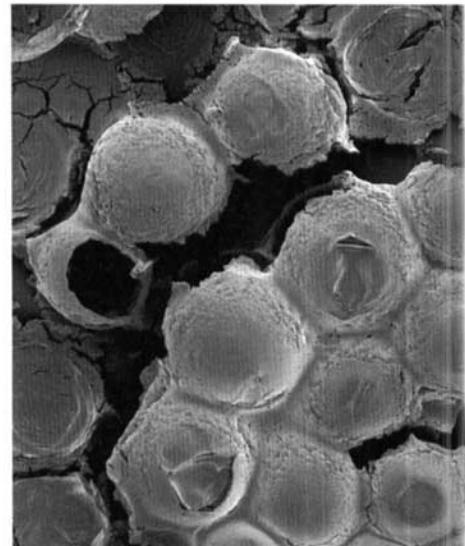


Abb. 13. Poröse Kugeln aus Siliciumdioxid, die nach dem Verfahren von Schüth und Mitarbeitern gewonnen wurden [30, 31]. (REM, Durchmesser der Kugeln zwischen 60 und 100 µm).

Summary

Diatoms are unicellular organisms which possess a unique silicified cell wall. Their intricate structures have inspired the imagination of naturalists and scientists throughout centuries. However, molecular biological details about silica metabolic pathways still are obscure. To find out how soft matter can self-organize and create finite solid shapes and complex patterns is certainly one of the most challenging scientific problems today. Especially chemists just have started to unravel the mysteries of chemical morphogenesis.

The article describes how cellular events occurring at different steps of diatom cell wall formation and silica biominerization may serve scientists as a model to create innovative biomimetic strategies for the synthesis of hierarchically structured materials.

Literatur

- [1] Einfach ausgedrückt handelt es sich dabei um die Erforschung des gesamtheitlichen Verhaltens eines Systems, das sich aus einer endlichen Anzahl diskreter, miteinander wechselwirkender Komponenten zusammensetzt. Die geeignete Kombination kann zu einem komplexen Verhalten des Gesamtsystems führen, das aus der Kenntnis der Eigenschaften der einzelnen Komponenten allein nicht vorhersagbar ist. Den theoretischen Überbau hierzu liefert die Chaos- oder auch Komplexitätstheorie. Sehr schöne allgemeine und verständliche Einführungen in diverse Bereiche der Selbstorganisationsforschung findet man z. B. in: *Muster des Lebendigen*, (Hrsg.: A. Deutsch), Vieweg, Braunschweig, 1994, und auch: *Der Öltropfen im Wasser. Chaos, Komplexität, Selbstorganisation in Natur und Gesellschaft*, S. Kauffman, Piper, München, 1996. Über die wissenschaftstheoretischen Hintergründe informiert z. B.: F. Mußmann, *Komplexe Natur – Komplexe Wissenschaft*, Leske + Budrich, Opladen, 1995.
- [2] S. Mann, *Chem. unserer Zeit* **1986**, *20*, 69.
- [3] N. Kröger, C. Bergsdorf und M. Sumper, *Eur. J. Biochem.* **1996**, *239*, 259.
- [4] R. E. Hecky, K. Mopper, P. Kilham und E.T. Degens, *Mar. Biol.* **1973**, *19*, 323.
- [5] M. E. Marsh, *Protoplasma* **1994**, *177*, 108.
- [6] L. Addadi und S. Weiner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 159.
- [7] A. George, L. Bannon, B. Sabsay, J. W. Dillon, J. Malone, A. Veis, N. A. Jenkins, D. J. Gilbert und N. G. Copeland, *J. Biol. Chem.* **1996**, *271*, 32869.
- [8] *Silicon and Siliceous Structures in Biological Systems*, (Hrsg.: T. L. Simpson, B. E. Volcani), 1. Aufl., Springer, New York, 1981.
- [9] *Silica*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 23, 583, VCH, 1993.
- [10] A.-M. M. Schmid, *Protoplasma* **1994**, *181*, 43.
- [11] a) *Algen*, 3. Aufl., (Hrsg.: C. van den Hoek, H. M. Jahns und D. G. Mann), S. 123, Thieme, Stuttgart, 1993. b) H. A. von Stosch und G. Drebes, *Helgol. Wiss. Meeresunters.* **1964**, *11*, 209.
- [12] M. Hildebrand, B. E. Volcani, W. Gassmann und J. I. Schroeder, *Nature* **1997**, *385*, 688.
- [13] C. W. Sullivan, *Silicification by diatoms in Silicon biochemistry*, Ciba Foundation Symposium **121**, 59, Wiley, Chichester, 1986.
- [14] R. Gordon und R. W. Drum, *Int. Rev. Cytology* **1994**, *150*, 243.
- [15] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
- [16] M. Schultze, *Verhandl. des naturhist. Vereins der preuss. Rheinlande u. Westphalens*, **1863**, XX, Neue Folge X, 1.
- [17] D. Volkmer, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [18] A. Corma und A. Martinez, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 137.
- [19] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner und J. V. Smith, *Nature* **1978**, *271*, 512.
- [20] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli und J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [21] M. Templin, A. Franck, A. Du Chesne, H. Leist, Y. Zhang, R. Ulrich, V. Schädler und U. Wiesner, *Science* **1997**, *278*, 1795.
- [22] M. Antonietti, B. Berton, C. Göltner und H.-P. Hentze, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 154.
- [23] C. J. Brinker und G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Kap. 9, S. 515 ff., Academic Press, London, 1990.
- [24] H. Gerke und H. Gies, *Z. Kristallogr.* **1984**, *166*, 11.
- [25] A. Imhof, D. J. Pine, *Nature* **1997**, *389*, 948.
- [26] B. T. Holland, C. F. Blanford und A. Stein, *Science* **1998**, *281*, 538.
- [27] a) H. Yang, N. Coombs und G. A. Ozin, *Nature* **1997**, *386*, 692. b) G. A. Ozin und S. Oliver, *Adv. Mater.* **1995**, *11*, 943.
- [28] H. Hoffmann und W. Ulbricht, *Chem. unserer Zeit* **1995**, *29*, 76.
- [29] a) P. T. Taney und T. J. Pinnavaia, *Science* **1996**, *271*, 1276. b) S. Oliver, A. Kuperman, N. Coombs, A. Lough und G. A. Ozin, *Nature* **1995**, *378*, 47. c) R. Kniep und S. Busch, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2788. c) D. Walsh und S. Mann, *Nature* **1995**, *377*, 320.
- [30] S. Schacht, Q. Huo, I. G. Voigt-Martin, G. D. Stucky und F. Schüth, *Science* **1996**, *273*, 768.
- [31] Q. Huo, D. Zhao, J. Feng, K. Weston, S. K. Buratto, G. D. Stucky, S. Schacht und F. Schüth, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 974.
- [32] M. Möller, J. P. Spatz, *Curr. Opin. in Col. Interface Sci.* **1997**, *2*, 177.
- [33] P. Behrens, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 561.
- [34] a) S. Mann und G. A. Ozin, *Nature* **1996**, *382*, 313. b) G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *30*, 17.
- [35] *Biomimetic Materials Chemistry*, (Hrsg.: S. Mann), 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1996.
- [36] *The Diatoms: Biology & Morphology of the genera*, (Hrsg.: F. E. Round, R. M. Crawford und D. G. Mann) Cambridge University Press, Cambridge, 1992.



Dr. rer. nat. Dirk Volkmer, geboren 1965 in Gladbeck, Chemiestudium an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, 1994 Promotion bei Bernt Krebs, 1995/1996 Postdoctoral Fellow bei Jean-Marie Lehn in Strasbourg (Frankreich). Seit 1997 Wissenschaftlicher Assistent am Lehrstuhl Anorganische Chemie 1 der Universität Bielefeld bei Achim Müller. Zur Zeit als Gastwissenschaftler bei Lia Addadi und Stephen Weiner am Weizmann Institute of Science (Israel). Arbeitsgebiete: Grundlagen der Biomineralsierung, biologisch inspirierte Materialsynthesen und enzymmimetische (bioanorganische) Chemie.

Korrespondenzadresse:

Dr. Dirk Volkmer, Universität Bielefeld, Anorganische Chemie 1, Postfach 100131, D-33501 Bielefeld, E-mail: dvolkmer@uni-bielefeld.de