

Von der Chemie zur Nanowissenschaft – mehr als nur eine Frage der Größe**

Chunli Bai* und Minghua Liu

Nanopartikel · Nanowissenschaft · Oberflächen ·
Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

Die Chemie ist die Wissenschaft von den Strukturen, Eigenschaften und Umwandlungen von Stoffen. Die gewaltigen Fortschritte in der Chemie, wie sie in der letzten 125 Jahren erreicht wurden, haben entscheidend zur Schaffung neuer Materialien, der Entwicklung neuer Techniken und der Verbesserung menschlicher Lebensqualität beigetragen. Nicht zuletzt trägt die Chemie als eine zentrale Disziplin zur Entwicklung anderer Wissenschaften wie der Physik, der Materialwissenschaften, der Biologie und neuerdings der Nanowissenschaften bei.

Die Nanowissenschaft ist die Wissenschaft von Materialien, die in zumindest einer Dimension eine Ausdehnung zwischen 1 und 100 nm aufweisen. „Nano“ befasst sich mit den kleinsten Bausteinen der „normalen“ Chemie (obwohl Chemie bereits auf der Angstrom-Skala, also noch unterhalb von Nanometern, anfangen kann), Materialwissenschaften, Biologie und Elektronik. Die Nanowissenschaften sind deshalb eng mit diesen Disziplinen verbunden und dienen als eine multidisziplinäre Schnittstelle zwischen ihnen.

In den Nanowissenschaften spielt die Größe von Materialien eine Rolle. Auf der Nanoskala zeigen Materialien Eigenschaften, die makroskopische Materialien nicht haben, z. B. Größenquantisierung und Oberflächeneffekte. Bei nanoskaligen Teilchen ändern sich Eigenschaften wie der Schmelzpunkt, die Fluoreszenz, die elektrische Leitfähigkeit, die magnetische Permeabilität und die chemische Reaktivität als Funktion der Teilchengröße. Nanoskalige Materialien haben sehr viel größere Oberflächen als makroskopische Körper gleicher Masse. Wenn die Oberfläche pro Gewichtseinheit eines Materials ansteigt, kann ein größerer Anteil des Materials mit umgebendem Material in Kontakt treten, was sich direkt auf die Reaktivität auswirkt.

Der rasante Fortschritt der Nanowissenschaften erfolgte mit starker Unterstützung der Chemie. Die Chemie war und ist eine reichhaltige Quelle von Nanomaterialien wie Kolloiden, Micellen und Polymeren. Supramolekulare Chemie und chemische Selbstorganisation bieten viele Wege zur Bildung von Nanostrukturen und nanoskaligen Materialien. Auf der einen Seite bietet die Chemie direkte Methoden zum Aufbau von Nanomaterialien (ob nun „top-down“ oder „bottom-up“), andererseits neigen Nanomaterialien, deren Oberfläche unbedeckt ist, aufgrund ihrer großen Oberflächen und hohen Oberflächenenergien zur Aggregatbildung, wodurch ihre einzigartigen Eigenschaften verlorengehen. Daher ist es normalerweise nötig, die Oberfläche mit funktionellen Gruppen oder Stabilisatoren zu modifizieren, um die spezifische Eigenschaft eines Nanomaterials beizubehalten. Betrachten wir die Nanowissenschaft von chemischer Warte aus, so ist es eben nicht nur eine Frage der Größe: Vielmehr gilt es, viele andere Faktoren zu berücksichtigen.

Aus Anlass des 125-jährigen Jubiläums der *Angewandten Chemie* wollen wir in die Zukunft der Chemie blicken und versuchen, künftige Herausforderungen und Chancen aufzuzeigen. Tatsächlich finden wir in Chemiezeitschriften einen hohen Zuwachs von Arbeiten aus der Nanoforschung, und viele neue Gebiete mit Bezug zur Chemie, z. B. Nanopartikel, Nanokatalysatoren, Nanomedizin, sind im Entstehen begriffen. Diese Trends sind ein Beleg für das unsichtbare Band zwischen der Chemie und den Nanowissenschaften.

1. Die Chemie trägt zur rasanten Entwicklung der Nanowissenschaften bei

Die Chemie vermag neue Formen von Materie und/oder Nanostrukturen zu erschaffen. Kovalente wie auch nichtkovalente Bindungen wurden für die effektive Herstellung von Nanostrukturen, nanoskaligen Molekülen und Nanomaterialien mit oftmals neuartigen Phänomenen genutzt. Abbildung 1 zeigt einige Beispiele von synthetischen nanoskaligen Molekülen oder aggregierten Nanostrukturen sowie die größenabhängigen Eigenschaften von Quantenpunkten und organischen Nanopartikeln.

Chemische Synthese. Die chemische Synthese hat eine große Rolle in der Entwicklung neuer Verbindungen und Materialien gespielt. Der Vorteil der chemischen Synthese ist ihre Vielseitigkeit in der Herstellung neuer Materialien. Die

[*] Prof. Dr. C. Bai
CAS Key Laboratory of Molecular Nanostructure and
Nanotechnology, Institute of Chemistry
Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190 (P. R. China)
E-Mail: clbai@cashq.ac.cn

Prof. Dr. M. Liu
CAS Key Laboratory of Colloid, Interface and
Chemical Thermodynamics, Institute of Chemistry
Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190 (P. R. China)

[**] Wir danken Prof. Zhiyong Tang, Yuliang Zhao und Lei Jiang für Hilfe mit dem Manuskript.

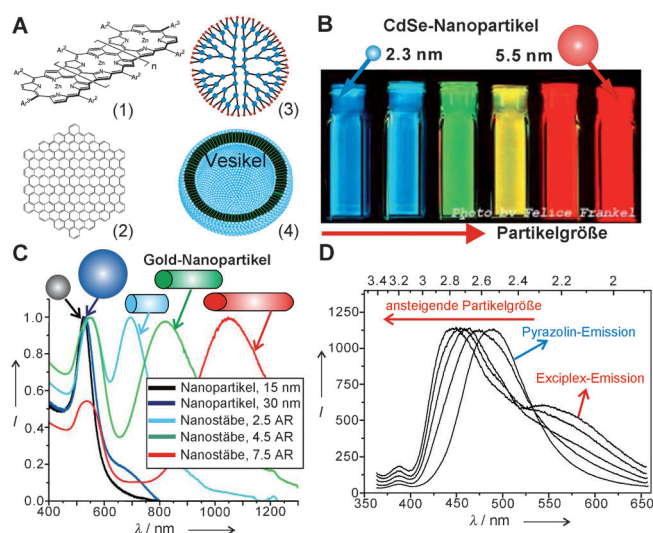


Abbildung 1. A) Einige nanoskalige Moleküle und Aggregate: 1) fusionierte Porphyrine, 2) molekulares Graphen, 3) Dendrimere und 4) ein selbstorganisiertes Vesikel. B) Fluoreszenzemissionsspektren von CdSe-Quantenpunkten unterschiedlicher Größen. C) Absorptionsspektren von Gold-Nanopartikeln unterschiedlicher Größen und Formen. AR = Aspektverhältnis. D) Fluoreszenzemissionsspektren von organischen Nanopartikeln unterschiedlicher Größen. Abdruck nach Lit. [6b] und [7a].

Art und Weise, wie sich Materialien auf der atomaren und molekularen Ebene anordnen, wirkt sich auf ihre makroskopischen Eigenschaften aus.

Forscher haben eine riesige Zahl von Verbindungen synthetisiert, von einfachen kleinen Molekülen bis hin zu komplizierten, nanoskaligen Makromolekülen. Zum Beispiel synthetisierten Osuka und Mitarbeiter^[1] fusionierte Porphyrinbänder, die stark rotverschobene Absorptionsbanden aufweisen und das Potenzial haben, als molekulare Drähte eingesetzt zu werden. Das längste dieser meso-meso-verknüpften Porphyrinbänder enthielt 1024 Monomere bei einer Moleküllänge von ungefähr 840 nm. Müllen und Mitarbeiter^[2] synthetisierten eine Serie von molekularen Graphenanaloga, einschließlich einer riesigen Graphit-Scheibe aus 91 fusionierten Benzolringen. Anders als bei den konventionellen Methoden zur Herstellung von Graphen wird die Struktur dieser molekularen Graphenanaloga auf der atomaren Ebene kontrolliert. Eine andere chemische Strategie zur Synthese großer Moleküle ist die Polymerisation, eine Methode, deren Anwendung vielfältigste funktionelle Materialien hervorgebracht hat. Obwohl die meisten konventionellen Polymerisationstechniken nicht in der Lage sind, funktionelle Moleküle mit präzisen Molekulargewichten zu erzeugen, können diese auf effiziente Weise durch Dendrimersynthese erhalten werden.^[3] Schlüter und Mitarbeiter^[4] synthetisierten ein Dendrimer mit einem Durchmesser von 10 nm, was ungefähr der Größe des Tabakmosaikvirus entspricht. Dieses Molekül könnte das größte stabile synthetische Molekül sein, das jemals hergestellt wurde. Mit seiner nanoskaligen Größe hat es das Potenzial, als Wirkstofftransporter oder Katalysatorträger genutzt zu werden.

Bei der chemischen Synthese geht es um mehr als das bloße Knüpfen kovalenter Bindungen. Die Methoden der

chemischen Synthese stellen Strategien zur Verfügung, um über Thermodynamik, Reaktionskinetik, Phasengleichgewichte und Kristallisationsprozesse die Bildung und Eigenschaften der gebildeten Nanomaterialien zu beeinflussen. Verschiedene chemische Methoden stehen heute zur Verfügung, um Nanomaterialien kontrollierter Größe, wie z.B. Quantenpunkte, die in Displays, Solarzellen und der biologischen Bildgebung Anwendung finden könnten, herzustellen.^[6] Zum Beispiel können fluoreszierende CdSe-Quantenpunkte in kontrollierten Größen mithilfe dieser Synthesetechniken erhalten werden (Abbildung 1 B). Eine Kontrolle der Form, die die Eigenschaften der Nanopartikel beeinflusst, ist ebenfalls möglich. Gold-Nanopartikel unterschiedlicher Größen und Formen zeigen völlig verschiedene UV/Vis-Spektren.^[6b]

Neben anorganischen zeigen auch organische Nanopartikel größenabhängige Eigenschaften (Abbildung 1 D). Obwohl in organischen Nanopartikeln der Confinement-Effekt der Elektronen aufgrund der kovalenten Bindungen relativ schwach ist, konnten bemerkenswerte Größeneffekte auf die optischen Eigenschaften organischer Nanopartikel beobachtet werden.^[7] Allerdings ist der Größenbereich völlig anders als bei Metall- oder Metalloxid-Nanopartikeln und Quantenpunkten. Für viele organische Nanopartikel wurden aromatische Moleküle als Bausteine genutzt, und Fluoreszenzverstärkung sowie Exciplex-Emissionen wurden als Funktion der Partikelgröße identifiziert (Abbildung 1 D).

Selbstorganisation. Nichtkovalente Wechselwirkungen sind ebenfalls wichtig für die Herstellung von Nanomaterialien durch supramolekulare Chemie und Selbstorganisation. Verschiedene Arten von Tensiden, Amphiphilen, Polymeren und sogar Nanomaterialien können als Bausteine für die Bildung größerer Aggregate mit kontrollierter Funktion, Form und struktureller Organisation verwendet werden. Die Vielzahl der verfügbaren Bausteine und nichtkovalenten Wechselwirkungen bietet viele Möglichkeiten, um nanoskalige Strukturen wie Vesikel (Abbildung 1 A) und Nanoröhren auf kontrollierte Weise herzustellen. Zum Beispiel wurden rational entworfene Amphiphile eingesetzt, um diskrete und homogene zylindrische organische Nanoröhren mit Innendurchmessern von 10–100 nm herzustellen. Diese Strukturen haben ein enormes Potenzial in der Biologie, zumal viele biologische Systeme ähnliche röhrenförmige Strukturen aufweisen.^[5] Selbstorganisierte organische Systeme bieten einfache Möglichkeiten zum Aufbau nanostrukturierter Materialien und können als wichtiger Bestandteil der Nanowissenschaften gelten.

2. Chemie auf der Nanoskala: Mehr als eine Frage der Größe

Während die Chemie zur Entwicklung der Nanowissenschaften beigetragen hat, eröffnen im Gegenzug die Nanowissenschaften vielerlei Perspektiven für die Chemie. Seit den Anfängen der Nanowissenschaften wird mehr und mehr Nanoforschung in Chemiezeitschriften publiziert. Vor einigen Jahren untersuchte die IUPAC die Auswirkungen der Nanotechnologie auf die Chemie auf der Grundlage von Veröf-

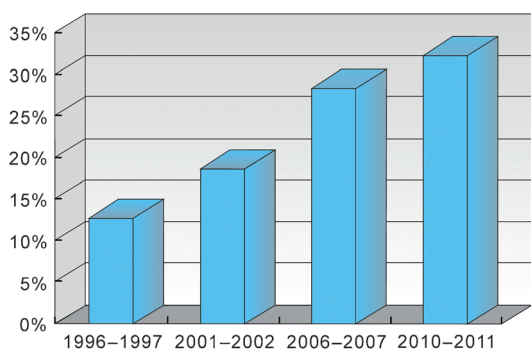


Abbildung 2. Anteil von Veröffentlichungen aus der Nanotechnologie in Chemiezeitschriften in verschiedenen Zeiträumen. Ein Teil der Daten wurde aus Lit. [8] übernommen.

fentlichungen aus dem Gebiet der Nanowissenschaften in Chemiezeitschriften.^[8] Wir haben zusätzlich die Daten für 2010–2011 ermittelt und in Abbildung 2 mit den damaligen Resultaten zusammengeführt. Der Trend, dass Chemiezeitschriften zunehmend Veröffentlichungen aus der Nanotechnologie publizieren, ist klar zu erkennen; für einige Zeitschriften liegt der Anteil bereits bei über 30%. Diese Entwicklung führt unmittelbar zu der Frage, warum die Chemie so eng mit den Nanowissenschaften verbunden ist und was die Nanowissenschaften der Chemie bringen können. Welche neuen Phänomene oder Eigenschaften können hervortreten, wenn Chemie auf der Nanoskala ausgeführt wird? Was unterscheidet Chemie und Nanowissenschaften? Um diese Fragen zu beantworten, müssen wir die klassische Chemie mit der Chemie auf der Nanoskala vergleichen. Während sich die klassische Chemie mit Reaktionen in Lösung oder in der Gasphase befasst und dabei die nanoskalige Ebene unberücksichtigt lässt, gilt die Aufmerksamkeit der Nanochemie eben diesen Nanostrukturen und ihrer Größe. Das ist aber nicht alles: Oberflächenmodifikationen, Aggregatbildung, der Aufbau hierarchischer Strukturen und multifunktionaler Materialien erfordern präzise chemische Operationen auf der Nanoskala. Abbildung 3 veranschaulicht einige Beispiele von Nanopartikeln, hohlen Nanostrukturen wie Nanoporen, Nanokanälen und Nanoröhren, Nanokatalysatoren und aus der Nanomedizin.

Nanopartikel

Nanopartikel sind innerhalb der Nanowissenschaften ausführlich untersucht worden, und die Effekte von Größe und Form sind bestens bekannt. Die Eigenschaften von Nanopartikeln hängen jedoch nicht nur von ihrer Größe und Form ab, sondern werden auch von ihren Oberflächenmodifikationen bestimmt. Es ist nicht immer klar, ob nun die Größe oder die Oberflächenmodifikation tatsächlich die Eigenschaften des Nanopartikels bestimmt. Zum Beispiel synthetisierten Nakashima et al.^[9] CdS-, CdSe- und CdTe-Nanopartikel, die Absorptionsmaxima bei 320, 470 bzw. 540 nm zeigen. Wurde die Oberfläche dieser Nanopartikel mit D- bzw. L-Methylcystein (MeCys) modifiziert, resultierten

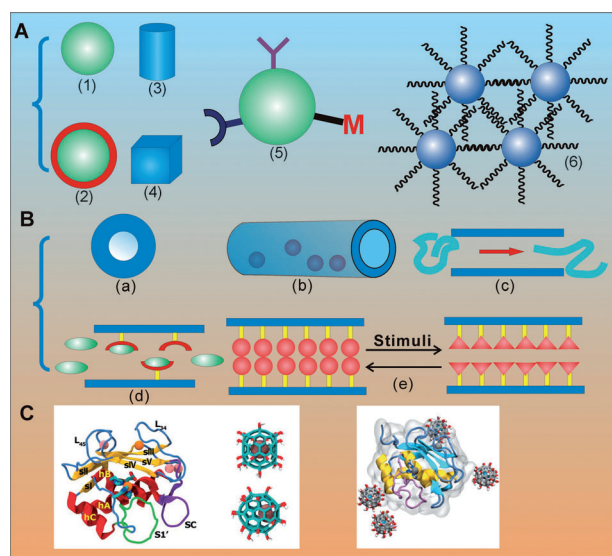


Abbildung 3. Nanopartikel, Nanoröhren/Nanokanäle und Nanomedizin. A) Nanopartikel mit unterschiedlichen Formen (1, 3, 4), Nanoschalen oder Kern/Schale-Nanopartikel (2), Nanopartikel mit verschiedenen Modifikationen (5), Aggregation von Nanopartikeln (6); B) Nanopore (a), Nanoröhre mit eingeschlossenem Katalysator (b), Nanokanal zum Transport von Biomaterialien (c), Nanokanal mit chemischen Erkennungseinheiten (d), stimulierte Nanokanal (e). Alle diese Kanäle wurden auf der Innenseite mit chemischen oder biologischen Molekülen modifiziert. C) Gd@C82(OH)₂₂-Nanopartikel mit gebundenen Metalloproteinasen (MMP9). Abdruck der Teilbilder c–e in (B) aus Lit. [13]; (C) aus Lit. [18b].

spiegelbildliche Zirkulardichroismus(CD)-Spektren. Interessanterweise sehen die CD-Profile aller drei Nanopartikel trotz ihrer unterschiedlichen Absorption gleich aus. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die optische Aktivität der Nanopartikel nicht vom CdSe-Kern verursacht wird, sondern von der „Schale“ aus chiralen Oberflächenmolekülen.

Tang und Mitarbeiter^[10a,b] haben darüber berichtet, dass Nanomaterialien gleicher Formen und Größen spontan ihre Struktur verändern, wenn hydrophile Thioglycolsäure als Stabilisator gegen amphiphiles 2-(Diethylamino)ethanthiol ausgetauscht wird. Unabhängig von der Art des Nanopartikels – Edelmetall oder Halbleiter – wird ein Strukturübergang von eindimensionalen Nanodrähten zu zweidimensionalen Nanoschichten beobachtet. Weitere Studien haben gezeigt, dass diese unterschiedlichen Nanostrukturen unterschiedliche optische und elektrische Eigenschaften haben. Selbst bei gleichem Stabilisator können Unterschiede in der Konformation einen ausgeprägten Effekt auf die Eigenschaften des Nanomaterials haben. Ein Beispiel sind Glutathion-modifizierte CdTe-Nanopartikel. Unter sonst gleichen Bedingungen (Partikelform und -größe, Zahl an Stabilisatormolekülen usw.) sind L-Glutathion-geschützte CdTe-Nanopartikel sehr viel toxischer als die D-Glutathion-geschützten, was auf die Tatsache zurückgeführt wird, dass die L-Glutathion-geschützten CdTe-NPs leichter durch biologische Zellen phagozytiert werden.^[10c]

Es ist klar, dass die Eigenschaften von Nanopartikeln stärker von ihren Oberflächenstabilisatoren als von ihrer

Größe abhängen. Mit Blick auf die beabsichtigte Anwendung besteht die Herausforderung folglich darin, die Art, Zahl und Konformation der Stabilisatoren auf der Nanopartikeloberfläche zu regulieren. Natürlich spielt hier die Chemie eine tragende Rolle, und es gibt unzählige funktionelle Gruppen, die an Nanopartikeloberflächen angebracht werden können. Zudem steht die Möglichkeit in Aussicht, eine Vielzahl unterschiedlicher funktioneller Gruppen auf einer Nanopartikeloberfläche anzubringen – etwas, das mit Molekülen nicht möglich ist. Solche multifunktionalisierten Partikel können darüber hinaus aggregiert und zu Mustern angeordnet werden, was neue Eigenschaften und Anwendungen erschließt. Nanopartikel gehören zu den wichtigsten Objekten der Nanoforschung und bieten zahlreiche Perspektiven für neue Anwendungen in der Materialforschung und Biologie.

Hohle Nanostrukturen: Chemie in begrenzten Räumen

Die Entwicklung der Nanowissenschaften verlief zu einem gewissen Grad parallel zur Forschung über Fullerene und Kohlenstoffnanoröhren. Interessanterweise haben diese beiden Moleküle hohle Strukturen. Während das anfängliche Interesse an diesen Materialien vor allem auf ihre einzigartigen elektronischen Eigenschaften abzielte, begannen Forscher auch bald, andere hohle Nanogebilde verschiedenster Strukturen zu untersuchen. Viele hohle Nanostrukturen wie Nanoporen, Nanokanäle und Nanoröhren wurden ausführlich studiert und auf mögliche Anwendungen hin erforscht. Nanoporen können als Poren mit Durchmessern im Bereich 1–100 nm und größerem Porendurchmesser als die Porentiefe definiert werden. Ist umgekehrt die Porentiefe größer als der Durchmesser, spricht man im Allgemeinen von einem Nanokanal.^[11] Im Vergleich zu massiven Nanopartikeln haben hohle Nanostrukturen einige spezielle Eigenschaften, z.B. ermöglichen sie den gezielten Transport von Molekülen. Ihre innere Oberfläche kann modifiziert werden, und auch die Dicke der Wände und das Porenvolumen lassen sich durch chemische und physikalische Methoden gezielt einstellen. Solche maßgeschneiderten hohlen Strukturen bieten viele Möglichkeiten für neue Materialien und biologische Anwendungen. Ein Beispiel sind nanoporöse Systeme für die DNA-Sequenzierung. Bei dieser Analysetechnik werden Moleküle durch eine nanoporöse Membran zwischen zwei Elektrolyten transportiert, und die Änderung des Ionenstroms beim Durchgang einzelner Moleküle durch die Nanopore wird aufgezeichnet.^[12] Durch die Einführung chemischer Gruppen in Nanokanäle lässt sich eine enorme Flexibilität hinsichtlich Größe und Form, Robustheit und Oberflächeneigenschaften für maßgeschneiderte Funktionen erzielen. Zum Beispiel können durch chemische Modifizierung von Nanokanälen mit funktionellen Molekülen (Abbildung 3B) die Transportmechanismen biologischer Kanäle nachempfunden werden. Solche Systeme bieten eine hocheffiziente Möglichkeit, mittels externer Stimuli, die eine Konformationsänderung durch molekulare Erkennung oder das reversible Öffnen/Schließen der Pore bewirken, einen kontrollierten Transport ionischer oder molekularer Systeme zu realisieren.^[13] Mithilfe dieser Strategie stehen „intelligen-

te“ biomimetische Strukturen mit präzise kontrollierten Funktionen in Aussicht.

Durch Selbstorganisation sind auch organische Nanoröhren mit ähnlichen Abmessungen und Hohlräumen wie Kohlenstoffnanoröhren zugänglich. Sperrt man Atome oder Moleküle in einen solchen Hohlraum ein, ändern sich deren Eigenschaften. Ein typisches Beispiel sind Wassermoleküle im Inneren reverser Micellen oder Mikroemulsionen, die deutlich andere Eigenschaften als Volumenwasser zeigen. Für Attoliter-große Volumina (10^{-18} L) lassen sich ungewöhnliche Anwendungen absehen, z. B. als spezifische Genträger und im Kapillarttransport.^[14]

Wir können erwarten, dass hohle Nanostrukturen eine zunehmend wichtige Rolle in der Fortentwicklung der Nanowissenschaften spielen. Solche Strukturen können präzise modifiziert und auf kontrollierte Weise hergestellt werden und sind aussichtsreiche Kandidaten für funktionelle Materialien, Diagnostika, Sensoren und Wirkstofftransportsysteme.

Nanokatalysatoren: auf der Suche nach mehr Effizienz und Selektivität

Die Katalyse ist ein extrem wichtiger chemischer Prozess, und die moderne chemische Industrie würde ohne Katalysatoren nicht existieren. Eine der zentralen Herausforderungen in der chemischen Katalyse ist die Entwicklung von Methoden zur Kontrolle und Manipulation der Aktivitäten, Selektivitäten und Spezifitäten katalytischer Systeme. Obwohl die Oberflächenwissenschaften beträchtlich zu unserem Verständnis der Katalyse auf molekularer und sogar atomarer Ebene beigetragen haben, werden die meisten kommerziellen Katalysatoren noch immer nach dem Prinzip „Mischen, Rühren, Ausheizen“ hergestellt. Eine Kontrolle der Nanostruktur des Katalysators findet dabei nicht statt. Nanostrukturierte Materialien haben oftmals größere Oberflächen und verbesserte Reaktivitäten und können damit zu besseren Katalysatoren führen. Das Gebiet der Nanokatalyse, welches die Verwendung von Nanomaterialien als Katalysatoren einbezieht, erfährt derzeit ein exponentielles Wachstum mit einer Vielzahl möglicher Anwendungen in der homogenen und heterogenen Katalyse. Katalysen mit gezielt entwickelten nanostrukturierten Materialien könnten eine enorme Bedeutung für die Ölindustrie und chemische Industrie haben und sich bis in unseren Alltag auswirken. Zum Beispiel werden effizientere katalytische Konverter in Automobilen die Emission giftiger Abgase reduzieren. Nanostrukturierte Batterien, Brennstoffzellen und Katalysatoren profitieren von erhöhten Reaktivitäten, um eine sauberere, sicherere und günstigere Energiegewinnung oder Energiespeicherung zu ermöglichen. Die Aktivität und Selektivität von Nanokatalysatoren kann durch Kontrolle der Porengröße und Partikelcharakteristik gesteigert werden. Ferner steht in Aussicht, Edelmetallkatalysatoren durch nanoskalige Katalysatoren aus günstigeren Materialien zu ersetzen. Die gezielte Kontrolle der aktiven Zentren und die Immobilisierung von Katalysatoren in nanoskaligen Hohlräumen sind weitere Strategien zur Steigerung von Effizienz und Selektivität.^[15a] Zum

Beispiel berichteten Bao und Mitarbeiter^[15b] über eine erstaunliche Steigerung der katalytischen Aktivität von Rh-Partikeln in der Umwandlung von CO und H₂ zu Ethanol, wenn die Partikel in Kohlenstoffnanoröhren eingeschlossen wurden. Die Bildungsgeschwindigkeit von Ethanol im Inneren der Nanoröhren war mehr als eine Größenordnung höher als außen, obwohl auf der Außenseite sehr viel mehr Platz für die katalytische Reaktion zur Verfügung steht. Diese Art von räumlicher Beschränkung verweist uns darauf, dass Nanostrukturen eine neue Plattform für effizientere und selektivere chemische Reaktionen bereitstellen können.

Um den Übergang von der klassischen chemischen Katalyse zu einer Nanokatalyse bewerkstelligen zu können, ist es nötig, dass wir unser Wissen über die grundlegenden Mechanismen vertiefen. Nur so ist eine gezielte Kontrolle und Feinabstimmung der nanostrukturierten katalytischen Materialien möglich. Wir prognostizieren, dass die Nanokatalyse den Stellenwert der Nanowissenschaften weiter erhöht und außerdem ein enormes Marktpotenzial haben wird.

Nanomedizin: Biologie an der Schnittstelle von Chemie und Nanowissenschaften

Nanomedizin kann definiert werden als „die Verwendung von Materialien, bei denen mindestens eine der für die Funktion relevanten Abmessungen im Längenbereich von 1–100 nm liegt, für spezifische diagnostische oder therapeutische Zwecke“.^[16]

Die Fähigkeit, Nanostrukturen präzise und maßgeschneidert entwerfen und synthetisieren zu können, ist Grundvoraussetzung für den Fortschritt der Nanomedizin. Kurz gefasst stellt die Chemie die Grundlage für die Entwicklung von Nanowirkstoffen. Zum Beispiel vermögen Chemiker, therapeutische Nanowirkstoffe auf der Basis gezielt entworfener Nanomaterialien herzustellen. Mithilfe solcher synthetischer Nanowirkstoffträger können konventionelle therapeutische Verbindungen zur erkrankten Stelle transportiert und dort freigesetzt werden, was deutlich niedrigere Dosen und weniger Nebenwirkungen bedingt, vor allem im Vergleich mit hoch toxischen Tumorthérapeutika, die den Nachteil haben, dass sie auch gesundes Gewebe und das Immunsystem von Patienten schädigen.^[17]

In jüngerer Zeit wurde demonstriert, dass Nanomaterialien selbst direkt als therapeutische Wirkstoffe eingesetzt werden können.^[18] Diese „intelligenten“ Materialien müssen keine konventionellen Wirkstoffe tragen, um eine hoch effiziente Antitumorthérapie zu bewirken, und sind außerdem wenig oder nicht toxisch. Zhao und Mitarbeiter berichteten auf der Basis von Zell-, Gewebe- und Tiermodellstudien, dass das endohedrale Metallofullerenol Gd@C82(OH)₂₂ neoplastische Aktivität hemmen kann (Abbildung 3C).^[18] Die Verbindung Gd@C82(OH)₂₂ blockierte das Tumorstwachstum in Xenograften des humanen Pankreaskarzinoms in einem Nacktmausmodell.

Nanomaterialien und Nanofunktionseinheiten für diagnostische Anwendungen werden gewöhnlich durch nasschemische Methoden bzw. Nanofabrikation hergestellt. Hoch entwickelte Nanofunktionseinheiten sind auch durch ver-

schiedene physikalische Fertigungsverfahren zugänglich. Um eine spezifische biomedizinische Funktion ausführen zu können, ist jedoch die weitere Oberflächenfunktionalisierung mittels chemischer Methoden erforderlich.^[19] Es gibt einen dringenden Bedarf an der Etablierung effizienter Forschungsverbünde mit Wissenschaftlern aus der Chemie, Biologie, Medizin und den Materialwissenschaften, um die Entwicklung einer Nanomedizin auf den Weg zu bringen: Die Chemie wird bei dieser Mission eine zentrale Rolle spielen.

Der Einsatz nanoskaliger Materialien in medizinischen Anwendungen erfordert mehr als nur die Untersuchung der Wirksamkeit, denn ebenso gilt es, Biokompatibilität, Sicherheit und Nebenwirkungen zu studieren. Chemie, Lebenswissenschaften und medizinische Praxis müssen hier ihren Beitrag leisten. Neben der Implementierung konventioneller Diagnostika und Thérapeutika in effizientere, nanoskalige Systeme steht auch die Entwicklung von Nanomaterialien mit völlig neuen medizinischen Wirkungen in Aussicht.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Chemie besitzt leistungsfähige Werkzeuge zur Schaffung von Nanomaterialien mit gezielt einstellbarer Größe, Form, Morphologie und Oberflächenchemie. Umgekehrt bieten die Nanowissenschaften eine Plattform für eine Chemie auf der Nanoskala, auf nanostrukturierten Oberflächen und in Nanoräumen. Dabei gilt es, viele Herausforderungen zu bewältigen, z. B. wie chemische Prozesse auf der Nanoskala zu untersuchen sind. Es besteht ein dringender Bedarf an der Entwicklung neuer Instrumente und Methoden. Mit Rastertunnelmikroskopie können wir Atome und Nanostrukturen sehen und sogar manipulieren,^[20] dennoch verbleibt die Herausforderung, chemische Prozesse mit Strukturen und Reaktivitäten auf der Nanoskala in Beziehung zu setzen. Ferner haben wir viele neue Phänomene auf der Nanoskala und in Nanomaterialien beobachtet. Das theoretische Verständnis nanoskaliger Prozesse, wie die katalytischen, enzymatischen und biologischen Effekte von Nanopartikeln, ist in vielen Fällen unterentwickelt. Bei aller Fokussierung auf die Nanoskala dürfen wir die Mikroskala nicht außer Acht lassen. In vielen Fällen kann eine Funktion nur durch Implementierung in ein Mikrosystem realisiert werden. Betrachten wir etwa die Funktion einer Zelle, begegnet uns die gesamte Hierarchie von Strukturen von der molekularen und Nanoskala bis hin zur Mikroskala. Es ist nach wie vor eine Herausforderung, hierarchisch strukturierte Materialien in kontrollierter Weise herzustellen.

Die Chemie hat im 20. Jahrhundert enorm zum Wohlergehen der Menschheit beigetragen – aller negativer Berichterstattung zum Trotz. Die Frage ist nun, ob wir uns für das 21. Jahrhundert auf den Slogan „Besser leben durch Nanowissenschaft“ einstellen dürfen. Wir haben in diesem Essay die Entwicklungen bei Nanopartikeln, hohlen Nanostrukturen, Nanokatalystoren und in der Nanomedizin geschildert, ebenso wie deren Anwendungen in der Materialindustrie und im Gesundheitswesen. Was die Nanowissenschaften betrifft, gibt es noch immer Bereiche, wie die Nanoelektronik und Nanobiotechnologie, in denen wir Zeuge rasanter Fort-

schritte werden. Es gibt keine Zweifel, dass die Nanowissenschaften die menschliche Lebensqualität verbessern werden, und sogar unsere Lebensführung wird in Zukunft einen radikalen Wandel erfahren. Aber ebenso wie die Entwicklung der Chemie zum Konzept einer „grünen“ Chemie führte, wird auch die Nanowissenschaft nachhaltig und umweltschonend werden müssen. Aus diesem Grund plädieren wir für eine „grüne“ Entwicklung der Nanowissenschaft.

Eingegangen am 17. Dezember 2012

Online veröffentlicht am 4. Februar 2013

- [1] a) A. Tsuda, A. Osuka, *Science* **2001**, 293, 79; b) N. Aratani, A. Takagi, Y. Yanagawa, T. Matsumoto, T. Kawai, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3389.
- [2] a) J. S. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 718; b) C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Räder, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1424; c) V. Palermo, S. Morelli, C. Simpson, K. Müllen, P. Samor, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 266; d) W. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, T. Aida, *Science* **2011**, 334, 340.
- [3] a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons, Concepts, Synthesis Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; b) J. M. J. Fréchet, D. D. Tomalia, *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*, Wiley, Chichester, **2001**.
- [4] B. Z. Zhang, R. Wepf, K. Fischer, M. Schmidt, S. Besse, P. Lindner, B. T. King, R. Sigel, P. Schurtenberger, Y. Talmon, Y. Ding, M. Kröger, A. Halperin, D. Schlüter, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 763; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 737.
- [5] a) T. Shimizu, M. Masuda, H. Minamikawa, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1401; b) H. Cao, P. F. Duan, X. F. Zhu, J. Jiang, M. H. Liu, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 5546; c) J. M. Kollman, A. Merdes, L. Mourey, D. A. Agard, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2011**, 12, 709.
- [6] a) X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature* **2000**, 404, 59; b) S. Eustis, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 209; c) P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1578; d) X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *Nature* **2005**, 437, 7055; e) Y. Li, H. Liao, Y. Ding, Y. Qian, L. Yang, G. Zhou, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2301; f) F. Fan, D. Liu, Y. Wu, S. Duan, Z. Xie, Z. Jiang, Z. Tian, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6951.
- [7] a) D. Xiao, L. Xi, W. Yang, H. Fu, Z. Shuai, Y. Fang, J. Yao, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6740; b) H. Fu, J. Yao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1434.
- [8] J. Garcia, M. Meyer, A. Porter, I. Rafols, J. W. Park, *The Impact of Nanotechnology on Chemistry, IUPAC Task Force report*, http://www.iupac.org/fileadmin/user_upload/databases/2007-040-2-200-rpt110927.pdf.
- [9] T. Nakashima, Y. Kobayashi, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10342.
- [10] a) Z. Tang, Z. Zhang, Y. Wang, S. Glotzer, N. Kotov, *Science* **2006**, 314, 274; b) B. Qin, Z. Zhao, R. Song, S. Shanbhag, Z. Tang, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 10023; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9875; c) Y. Li, Y. Zhou, H. Wang, S. Perrett, Y. Zhao, Z. Tang, G. Nie, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5982; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5860.
- [11] a) C. Dekker, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 209; b) D. Huh, K. L. Mills, X. Y. Zhu, M. A. Burns, M. D. Thouless, S. Takayama, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 424; c) B. Yameen, M. Ali, R. Neumann, W. Ensinger, W. Knoll, O. Azzaroni, *Nano. Lett.* **2009**, 9, 2788.
- [12] B. M. Venkatesan, R. Bashir, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 615.
- [13] X. Hou, L. Jiang, *ACS Nano* **2009**, 3, 3339.
- [14] T. Shimizu, *J. Polym. Sci. Part A* **2008**, 46, 2601.
- [15] a) X. Han, Q. Kuang, M. Jin, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3152; b) L. Pan, Z. L. Fan, W. Chen, Y. J. Ding, H. Y. Luo, X. H. Bao, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 507.
- [16] K. Kostarelos, *Nanomedicine* **2006**, 1, 1.
- [17] M. Ferrari, *Nat. Rev. Cancer* **2005**, 5, 161.
- [18] a) S.-g. Kanga, G. Zhou, P. Yang, Y. Liu, B. Sun, T. Huynh, H. Meng, L. Zhao, G. Xing, C. Chen, Y. Zhao, R. Zhou, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, 109, 15431; b) X. Liang, H. Meng, Y. Wang, H. He, J. Meng, J. Lu, P. C. Wang, Y. Zhao, X. Gao, B. Sun, C. Chen, G. Xing, D. Shen, M. M. Gottesman, Y. Wu, J. Yin, L. Jia, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, 107, 7449.
- [19] a) W. Qu, Y. Liu, D. Liu, Z. Wang, X. Jiang, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3504; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3442; b) Y. Gu, R. Cui, Z. Zhang, Z. Xie, D. Pang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 79.
- [20] a) X. Qiu, C. Wang, Q. Zeng, B. Xu, S. Yin, H. Wang, S. Xu, C. Bai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5550; b) J. Lu, S. Lei, Q. Zeng, S.-Z. Kang, C. Wang, L. Wan, C. Bai, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 5161.