

Bioinspirierte künstliche funktionelle Nanokanäle: von der symmetrischen zur unsymmetrischen Modifikation

Xu Hou, Huacheng Zhang und Lei Jiang*

Biomimetische Strukturen · Nanokanäle ·
Nanostrukturen · Nanotechnologie

Die Natur hat über die Jahrtausende komplexe Prozesse hervorgebracht, die über ausgeklügelte Kontrollmechanismen verfügen. Das Prinzip, von der Natur zu lernen, spielt bei der Entwicklung „intelligenter“ Materialien und Systeme seit langem eine tragende Rolle. Biologische Nanokanäle, typischerweise Ionenkanäle, spielen zum Beispiel eine gewichtige Rolle bei den grundlegenden biochemischen Prozessen in der Zelle. Die Entwicklung biomimetischer Nanokanäle wurde durch Ionenkanäle angeregt, deren Komponenten unsymmetrisch über die Membran verteilt sind, und präsentiert sich gegenwärtig als ein vielseitiges Forschungsgebiet. Die Gestaltung neuer biomimetischer Kanäle umfasst den Einsatz von unterschiedlich geformten Kanälen, von Molekülen, die auf unterschiedliche Stimuli reagieren, und von unterschiedlichen Methoden zur symmetrischen oder unsymmetrischen Modifikation.

1. Einleitung

Der kontinuierliche Transport von Ionen über Zellmembranen ist die Voraussetzung für eine Vielzahl biologischer Prozesse. Biologische Nanokanäle, einschließlich Ionenpumpen und Ionenkanälen, werden von den Zellen verwendet, um Ionen über Membranen zu transportieren.^[1] Die unterschiedlichen Bestandteile biologischer Nanokanäle weisen weder einer gleichmäßigen Verteilung noch eine symmetrische Struktur auf (Abbildung 1a).^[2] Arbeiten über die Entwicklung von künstlichen biomimetischen Kanälen erhielten ein hohes Maß an Aufmerksamkeit.^[3] Künstliche funktionelle Nanokanäle sind mögliche Kandidaten zur Nachahmung physiologischer Prozesse in biologischen Nanokanälen. Des Weiteren versprechen die Forschungen in diesem Bereich erheblichen Auftrieb für die Entwicklung bioinspirierter Nanomaschinen für Anwendungen in Biosensorik, Molekularfiltration und Nanofluidik.^[4]

Künstliche Mikro-/Nanokanäle in organischen oder anorganischen Membranen sind gründlich untersucht worden. Mögliche Anwendungsbereiche^[5] umfassen spurgeätzte Polymermembranen, Kohlenstoffnanoröhren, die Integration biologischer Nanoporen oder Ionenkanäle in künstliche Membranmaterialien zur Filtration, Nanomedizin und Biosensorik.^[6] Es muss allerdings immer noch ein Einzelkanalsystem gefunden werden, um ein optimales System zur Untersuchung von Transporteigenschaften unterschiedlicher Ionen und Moleküle zur Hand zu haben. Ein solches System könnte auch in der Einzelmoleküldetektion Anwendung finden, da direkt das Verhalten eines einzelnen funktionellen Kanals beobachtet werden kann, ohne dass über mehrerer Kanäle gemittelt werden muss.^[4b,7] Die Forschung an bioinspirierten künstlichen funktionellen Nanokanälen steht gegenwärtig noch am Anfang. Sie wird maßgeblich durch Entwicklungen in Chemie, Nanotechnologie und Biotechnologie angetrieben, die funktionelle Moleküle und Variationen in den chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften des eingeschränkten Kanalraums hervorzubringen vermögen.

Dieser Kurzaufsatz konzentriert sich auf symmetrische und unsymmetrische Modifikationen von einzelnen spurgeätzten Polymernnanokanälen zur Herstellung von bioinspirierten künstlichen Nanokanälen. Er ist in vier Abschnitte unterteilt: Der erste Abschnitt gibt eine kurze Einführung in die Strategie der Gestaltung symmetrischer und unsymme-

[*] Dr. X. Hou
National Center for Nanoscience and Technology
Beijing 100190 (China)
H. Zhang, Prof. L. Jiang
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences
Beijing 100190 (China)
E-Mail: jianglei@iccas.ac.cn

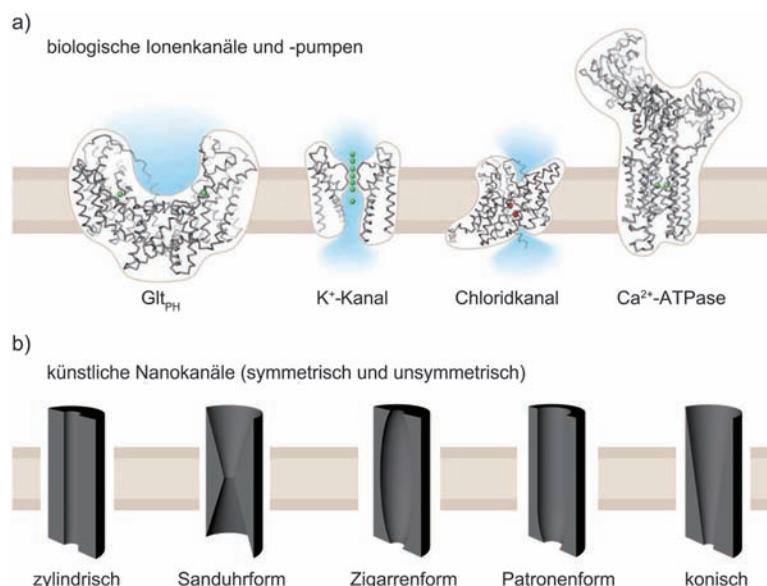


Abbildung 1. a) Ionenkanäle und Ionenpumpen.^[2] b) Unterschiedliche Formen von Polymernanokanälen.

trischer Modifikationen von bioinspirierten künstlichen Nanokanälen. Der zweite Abschnitt fasst die Methodik der symmetrischen Modifikationen, die in den letzten Jahren bei Kanälen zur Anwendung kamen, zusammen, und der dritte Abschnitt untersucht Methoden zur unsymmetrischen Modifikation. Im letzten Abschnitt wird ein Ausblick auf zukünftige Herausforderungen bei der Entwicklung von künstlichen funktionellen Nanokanälen gegeben.

Dieser Kurzaufsatz nimmt die schon weit entwickelten ionenspurgeätzten Polymernanokanäle mit unterschiedlichen Profilen auf (Abbildung 1b), um Gestaltungsstrategien für funktionelle Nanokanäle aufzuzeigen, die auf unterschiedlichen symmetrischen oder unsymmetrischen Modifikationen beruhen und durchaus auch auf andere Materialien angewendet werden können.

Im Folgenden schlagen wir drei Ansätze zur Gestaltung und Erstellung diverser künstlicher funktioneller Nanokanäle vor: Die symmetrische/unsymmetrische Gestaltung der Nanokanalprofile, die physikochemische Modifikation der Innенwand der Nanokanäle sowie eine Kombination der beiden

erwähnten Methoden (Abbildung 2). Bei diesen drei Routen öffnet das unsymmetrische Design flexible Wege zu verschiedenen funktionellen Nanokanälen. In diesem Kurzaufsatz nehmen wir hauptsächlich Bezug auf unsymmetrische

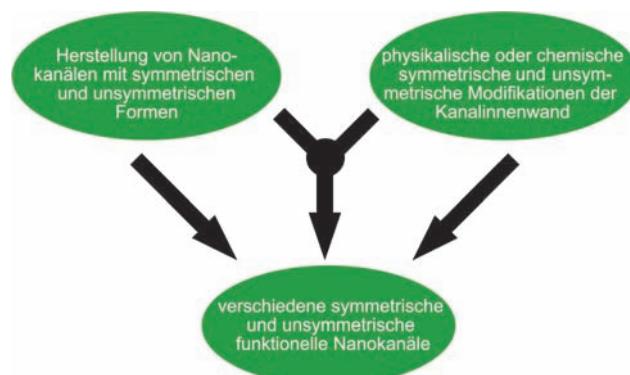
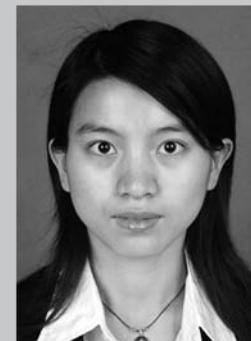


Abbildung 2. Die symmetrische/unsymmetrische Gestaltung von bioinspirierten künstlichen funktionellen Nanokanälen.



Xu Hou erhielt seinen B.S.-Abschluss (2006) von der Universität Sichuan, wo er sich mit Gewebe-Engineering beschäftigte. Er promovierte 2011 am National Center for Nanoscience and Technology in China unter der Leitung von Prof. Lei Jiang. Seine gegenwärtigen wissenschaftlichen Interessen konzentrieren sich auf die Gestaltung und Fertigung biomimetischer Nanoporen/Nanokanäle.



Huacheng Zhang erhielt ihren B.S.-Abschluss (2009) von der Xi'an Jiao Tong University. Sie ist gegenwärtig Doktorandin am Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences (ICCAS). Ihr wissenschaftliches Interesse konzentriert sich auf die Fertigung intelligenter Nanofluidik-Funktionseinheiten sowie die Erstellung eines theoretischen Modells des Ionen-/Molekültransports in funktionellen Nanoporen und Nanokanälen.

physikochemische Modifikationen. Die Herstellung von Nanokanalmaterialien wurde bereits von Apel et al.,^[8] Gyurcsanyi,^[9] Matile und Mitarbeitern,^[10] Dekker^[3c] sowie Martin und Mitarbeitern^[11] im Detail beschrieben und wird deshalb hier nicht weiter behandelt.

2. Symmetrische Modifikationen von Nanokanälen

Die symmetrische Modifikation von Nanokanälen ist die am häufigsten verwendete Methode, um auf einfache und direkte Weise die gesamte Innenwand von Nanokanälen zu modifizieren. Durch die Vielzahl an Möglichkeiten, ist sie im Allgemeinen zur Materialmodifikation geeignet.

Es gilt außerdem zu erwähnen, dass diese Modifikationstechnik das symmetrische/unsymmetrische Profil des Nanokanals selbst nutzt um eine symmetrische/unsymmetrische Regulation des Ionentransports innerhalb des Nanokanals zu erreichen. Die wesentlichen Methoden der symmetrischen Modifikation werden an folgenden Beispielen veranschaulicht: stromlose Abscheidung,^[12] chemische Modifikation durch funktionelle Moleküle in Lösung^[13] und Selbstorganisation.^[14]

2.1. Stromlose Abscheidung

Unter der stromlosen Abscheidung versteht man eine nichtgalvanische Beschichtungsmethode, die mehrere zeitgleiche Reaktionen in wässriger Lösung umfasst. Dabei wird kein elektrischer Strom benötigt.^[15]

Die Verwendung von starken Reduktionsmitteln in einer Lösung, die Metallionen enthält, resultiert in einer Reduktion der Metallionen zu Metallatomen, die sich in Form dichter Beschichtung auf Oberflächen abscheiden. Für die stromlose Abscheidung zur Modifikation von Nanokanälen eignen sich viele Metalle, beispielsweise Gold, Nickel, Silber, Kupfer, Palladium und Platin. Die Reaktionsgleichungen für einige typische chemische Prozesse sind in Tabelle 1 aufgestellt.

Mit diesem Ansatz erzeugten Martin und Mitarbeiter einen Metall-Polymer-Verbundnanokanal (Abbildung 3a), dessen Innenwand in weiteren Modifikationen funktionalisiert werden kann.^[12] Wie in Abbildung 3b dargestellt, erfolgt



Lei Jiang erhielt seinen B.S.-Abschluss (1987), seinen M.S.-Abschluss (1990) und seinen Doktorstitel (1994) von der Jilin University. Nach seiner Promotion arbeitete er als Postdoktorand bei Prof. Akira Fujishima an der Tokyo University und im Jahr 1996 als leitender Wissenschaftler an der Kanagawa Academy of Sciences and Technology (bei Prof. Kazuhito Hashimoto). Er trat im Jahr 1999 dem ICCAS bei und ist gegenwärtig Professor am ICCAS und Dekan der School of Chemistry and Environment an der Beijing University of Aeronautics and Astronautics. Im Jahr 1999 wurde er zum Mitglied der Chinese Academy of Sciences gewählt. Sein wissenschaftliches Interesse konzentriert sich auf bioinspirierte Grenzflächenmaterialien.

Tabelle 1: Typische Metalle für die Modifikation durch stromlose Abscheidung und die entsprechenden Reaktionsgleichungen.

Reduktionsmittel	Metalle	Reaktionsgleichungen	Lit.
Formaldehyd	Au, Cu	$2\text{Au}^+ + \text{HCHO} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Au}$	[12, 16–17]
Hypophosphit	Ni, Pd	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2$	[18]
Borhydrid	Pt, Au	$2\text{Pt}^{2+} + \text{BH}_4^- + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Pt} + \text{BO}_2^- + 2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	[15, 19]
Hydrazin	Ag, Ni	$4[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 4\text{Ag} + 4\text{NH}_3 + 4\text{NH}_4^+ + \text{N}_2$	[15, 20]

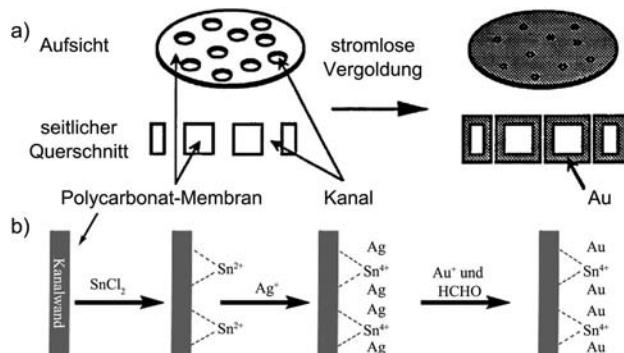


Abbildung 3. a) Schema der stromlosen Vergoldung von Nanokanälen.^[12] b) Chemische Prozesse der stromlosen Vergoldung.^[16]

die Modifikation eines Polymernanokanals durch stromlose Abscheidung in zwei Schritten. Der erste Schritt umfasst eine Vorbehandlung des spurgeätzten Polymertemplats, wobei die Innenwand des Nanokanals mit einem Katalysator ausgekleidet wird. Im zweiten Schritt wird das vorbehandelte Templat in eine Beschichtungslösung getaucht. Dabei reagieren Metallionen mit einem Reduktionsmittel an der Oberfläche des Templat.

Durch die stromlose Beschichtung mit dem Metall verringert sich der Kanaldurchmesser; es kann allerdings ge raume Zeit in Anspruch nehmen, bis über den zweiten Beschichtungsschritt entsprechend geringe Durchmesser erreicht sind; außerdem werden dafür giftige Lösungsmittel eingesetzt.^[16]

2.2. Chemische Modifikation durch funktionelle Moleküle in Lösung

In diesem Kurzaufsatz verstehen wir unter einer chemischen Modifikation hauptsächlich chemische Reaktionen zwischen der Innenwand des Nanokanals und funktionellen Molekülen in Lösung, bei denen neue kovalente Bindungen gebildet werden. Gegenwärtig gibt es zwei Hauptmethoden zur chemischen Modifikation von Nanokanälen. Bei der ersten reagieren funktionelle Gruppen (beispielsweise $-\text{COOH}$) in den Nanokanälen mit den umgebenden Molekülen unter Bildung von kovalenter Bindungen (beispielsweise $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$).

Auf diesem Prinzip aufbauend, haben Jiang und Mitarbeiter einen pH-abhängigen unsymmetrischen Nanokanal aus

Polyethylenterephthalat (PET) entwickelt, indem ein molekularer DNA-Motor verwendet wurde, der über eine zweistufige chemische Reaktion an den Kanal gebunden wurde (Abbildung 4a).^[13b] Während der Herstellung des PET-Na-

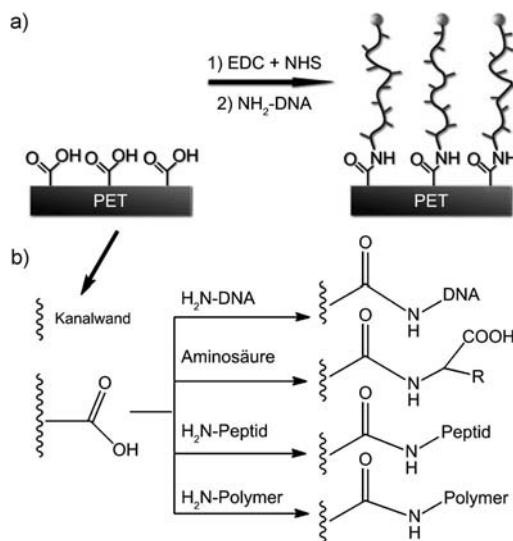


Abbildung 4. a) Immobilisierung eines DNA-Motors an der Innenwand eines Nanokanals durch chemische Modifikation.^[13b] 1-Ethyl-3-[3-(dimethylamino)propyl]carbodiimid-Hydrochlorid (EDC) und *N*-Hydroxysuccinimid (NHS) wurden verwendet, um die Carbonsäuregruppen zu aktivieren. b) Typische Moleküle, die bei der chemischen Modifikation von Nanokanälen zur Anwendung kommen.

nokanals entstanden an der Innenwand des Nanokanals negativ geladene Carbonsäuregruppen. Dies gelingt auch mit ähnlichen Materialien, beispielsweise Polyimid (PI). Als Folge der Modifikation verringert sich der Durchmesser des Nanokanals, sodass die Kanalweite durch den Einsatz mit Molekülen unterschiedlicher Größe eingestellt werden kann. Tabelle 2 zeigt einige Moleküle, die in dieser Weise zur Auskleidung von Polymernanokanälen verwendet wurden. Des Weiteren sind einige typische Beispiele in Abbildung 4b dargestellt. Kürzlich entwickelten Azzaroni und Mitarbeiter chemisch modifizierte pH-responsive Nanokanäle für den gesteuerten Ionentransport.^[21]

Tabelle 2: Auskleidungsmoleküle für die chemische Modifikation von Polymernanokanälen in Lösung.

Nanokanäle	Auskleidungsmoleküle	Lit.
PET	H ₂ N-DNA	[13b, 22]
PET	L-Lysin und L-Histidin	[21a]
PET	Poly(2-methacryloyloxy)ethylphosphat	[21b]
PET	3-Aminopropylphosphonsäure	[23]
PET	β-Cyclodextrin	[24]
PI	Poly(<i>N</i> -isopropylacrylamid)	[25]
PI	Amin-PEO ₃ -Biotin ^[a]	[26]
PI	Poly(methacryloyl-L-lysin)	[21c]
PI	Peptidnukleinsäure (PNA)	[27]

[a] PEO = Polyethylenoxid.

Die zweite Methode zur chemischen Modifikation von Nanokanälen beruht auf der selbstorganisierten Anlagerung funktionalisierter Thiolmoleküle, die nach der stromlosen Abscheidung von Gold auf der Innenwand eines Nanokanals über kovalente Au-S-Bindungen an diese binden (Abbildung 5a-d). Diese Methode kam bei der Entwicklung vieler

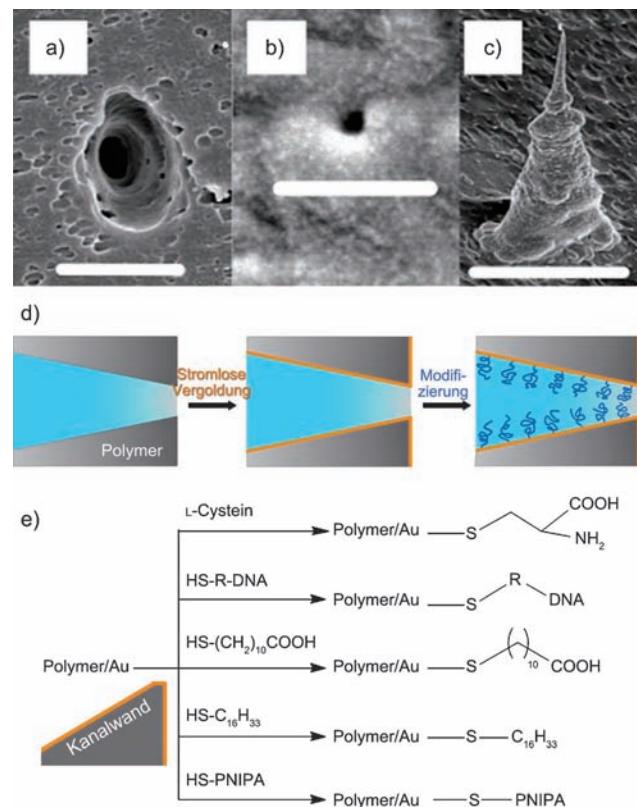


Abbildung 5. a-c) Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines konischen Nanokanals nach einer stromlosen Vergoldung. Maßstabsbalken: 5 μm .^[29a] d) Immobilisierung funktioneller Moleküle an der Innenwand eines Nanokanals durch stromlose Modifikation und Chemisorption von Thiolen an der Oberfläche. e) Typische selbstorganisierende Thiole für die Modifikation der Innenwand von Polymer-Gold-Nanokanälen.

funktioneller Oberflächen zum Einsatz,^[28] und in den letzten Jahren auch zunehmend bei der Funktionalisierung von Nanokanälen. Martin und Mitarbeiter sowie Jiang und Mitarbeiter entwickelten beispielsweise Nanokanäle, die sowohl spannungs- als auch temperaturresponsiv sind.^[29] Tabelle 3 listet mehrere selbstorganisierende Thiolmoleküle auf, und in Abbildung 5e sind einige Musterbeispiele aufgeführt.

Anders als bei der zweiten Methode wird bei der ersten Methode eine direkte chemische Modifikation durchgeführt. Weil hierbei keine Metallbeschichtung stattfindet, bleibt die organische Natur der Kanaloberfläche erhalten, sodass solche Kanäle viel eher den biologischen Kanälen entsprechen.

Die Vorteile der zweiten Methode liegen bei der Fertigung von Nanofunktionseinheiten, da diese Kanäle aufgrund ihrer metallbeschichteten Oberfläche stabil sind und die Dichte der chemischen Modifikation angesichts der Bildung

Tabelle 3: Einige funktionalisierte selbstorganisierende Thiolmoleküle zur Auskleidung von Gold-Polymer-Verbundnanokanälen.

Nano-kanäle ^[a]	Auskleidungsmoleküle	Lit.
PC	HS-C ₁₆ H ₃₃ und HS-C ₂ H ₄ OH	[30]
PC	HS-(CH ₂) ₁₀ COOH	[31]
PC	Cystein	[32]
PC	Thiol-DNA	[29a]
PC	Thiol-PNA	[33]
PC	Thiolierte Antikörperfragmente	[34]
PC	11-Mercaptoundecansäure und Biotin	[35]
PC	Ionophore, die Thiole und Disulfide transportieren	[36]
PET	HS-PNIPA	[29b]
PET	HS-R-Biotin, ^[b] HS-Antikörper, HS-Protein G	[13a]

[a] PC = Polycarbonat. [b] R = R = -(CH₂)₂C(O)NH(CH₂)₆NH-.

der selbstorganisierten Thiol-Monoschicht auf der Goldoberfläche besser beeinflusst werden kann. Allerdings kann es einen Tag dauern, bis der langsame Funktionalisierungsschritt nach der zweiten Methode abgeschlossen ist.

2.3. Selbstorganisation

Vom physikochemischen Standpunkt aus gesehen unterscheidet sich die Modifikation durch Selbstorganisation von der kovalenten Modifikation selbstorganisierender Thiolverbindungen. Sie beruht auf spezifischen Wechselwirkungen zwischen bestimmten Gruppen an der Innenwand der Nanokanäle und den funktionellen Molekülen. So führen beispielsweise elektrostatische Wechselwirkungen^[14b,37] oder intermolekulare Kräften (wie Wasserstoffbrücken^[27] und Van-der-Waals-Kräfte^[38]) je für sich oder in Kombination zu einer Funktionalisierung der Innenoberfläche der Nanokanäle.^[26] Die Bandbreite der möglichen physikochemischen Modifikationen ist allerdings eingeschränkt.

Azzaroni et al. erhielten einen Ionenstrom-Gleichrichter durch die schichtweise elektrostatische Selbstorganisation von Polyelektrolyten in einem Nanokanal (Abbildung 6a).^[14b] Des Weiteren berichteten sie über einen Biosensor, der funktionalisierte unsymmetrische PI-Nanokanäle enthält und über den Erkennungsprozess zwischen dem Ligand Biotin und dem spezifischen Rezeptorprotein Streptavidin wirkt (Abbildung 6b).^[26]

3. Unsymmetrische Modifikation von Nanokanälen

Die unsymmetrische Modifikation von Nanokanälen befindet sich noch in einer frühen Entwicklungsphase. Im Allgemeinen können die Methoden zur unsymmetrischen Modifikation auch bei der symmetrischen Modifikation angewendet werden. Die unsymmetrische Modifikation könnte darüber hinaus zur Entwicklung „intelligenter“ Nanokanalsysteme führen, wenn es gelingt, Methoden für die präzise Funktionalisierung diverser, aber genau lokalisierter Kanalbereiche mit unterschiedlichen funktionellen Molekülen zu erarbeiten. Sie bieten mehr Gestaltungsideen für funktionelle Nanokanalsysteme. Typische Methoden zur unsymmetrischen

Modifikation werden im Folgenden aufgeführt. Dazu gehören die Ionenerstäubung,^[39] die physikalische/chemische Verdampfung,^[40] die Plasmamodifikation^[41] und die unsymmetrische Modifikation durch funktionelle Moleküle in Lösung.^[42]

3.1. Die Ionenerstäubung

Bei der Ionenerstäubung werden Atome aus einer Kathode durch Beschuss mit beschleunigten positiven Ionen herausgeschlagen; die Ionen übertragen bei diesem Prozess ihre Energie auf die Oberflächenatome der Kathode. Die aus der Kathode austretenden Atome können in einem eigen-dynamischen Transferprozess auf einem Substrat abgeschieden werden. Die Magnetron-Ionenerstäubung hat als Hochgeschwindigkeits- und Niedrigtemperaturzerstäubungstechnologie viele Vorteile, wie beispielsweise der starke Zusammenhalt zwischen der Beschichtung und dem Substrat, die gleichmäßige und dichte Beschichtung sowie die einfache Prozess-Steuerung.

Jiang und Mitarbeiter berichteten jüngst über stabile unsymmetrische Nanokanäle mit regelbarer Ionenstromrichtung, die sie durch unsymmetrische Modifikation unter Einsatz von Ionenerstäubung erhielten.^[39a] In Abbildung 7a ist dargestellt, wie beide Seiten des Nanokanals unabhängig voneinander dem Zerstäubungsprozess ausgesetzt wurden, um die Porengrößen für Studien zum Ionentransport einzustellen zu können. Die Eigenschaften von Nanokanälen, die durch beidseitige Ionenerstäubung funktionalisiert wurden, sind ebenfalls untersucht worden. Die unsymmetrische Modifikation verleiht dem Nano-Ionenkanal erheblich bessere Gleichrichtungseigenschaften, die nur schwer über eine symmetrische Modifikation erreicht werden können. Auf der Grundlage dieser Studie nutzten Jiang und Mitarbeiter einen symmetrischen, wie eine Sanduhr geformten Nanokanal, um durch unsymmetrische Zerstäubung unterschiedlicher Metalle ein Ionen-Gleichrichtungssystem zu konstruieren (Abbildung 7b). Dies stellt einen weiteren Schritt in Richtung realer Anwendungen von funktionellen Nanokanalsystemen dar.^[39b] Darüber hinaus können Gold und Platin leicht durch die Chemisorption von Thiole modifiziert werden; in Kombination mit dem Einsatz von DNA, Peptiden und Proteinen eröffnet dies neue Wege zur Entwicklung ausgeklügelter unsymmetrischer biochemischer Systeme.

3.2. Physikalische/chemische Verdampfung

Die Behandlung durch Elektronenstrahlverdampfung ist eine typische physikalische Aufdampftechnik, die eine breite Anwendung bei der Oberflächenbehandlung findet. Bei dieser Technik wird eine Zielanode mit einem Elektronenstrahl beschossen, der aus einem geladenen Wolfram-Glühfaden unter Hochvakuum emittiert wird. Durch den Elektronenstrahl werden Atome aus der Anode in die Gasphase überführt. Diese Atome scheiden sich dann auf der Oberfläche des Substrats ab und überziehen dieses mit einer dünnen Schicht des Anodenmaterials. Charakteristisch für diese

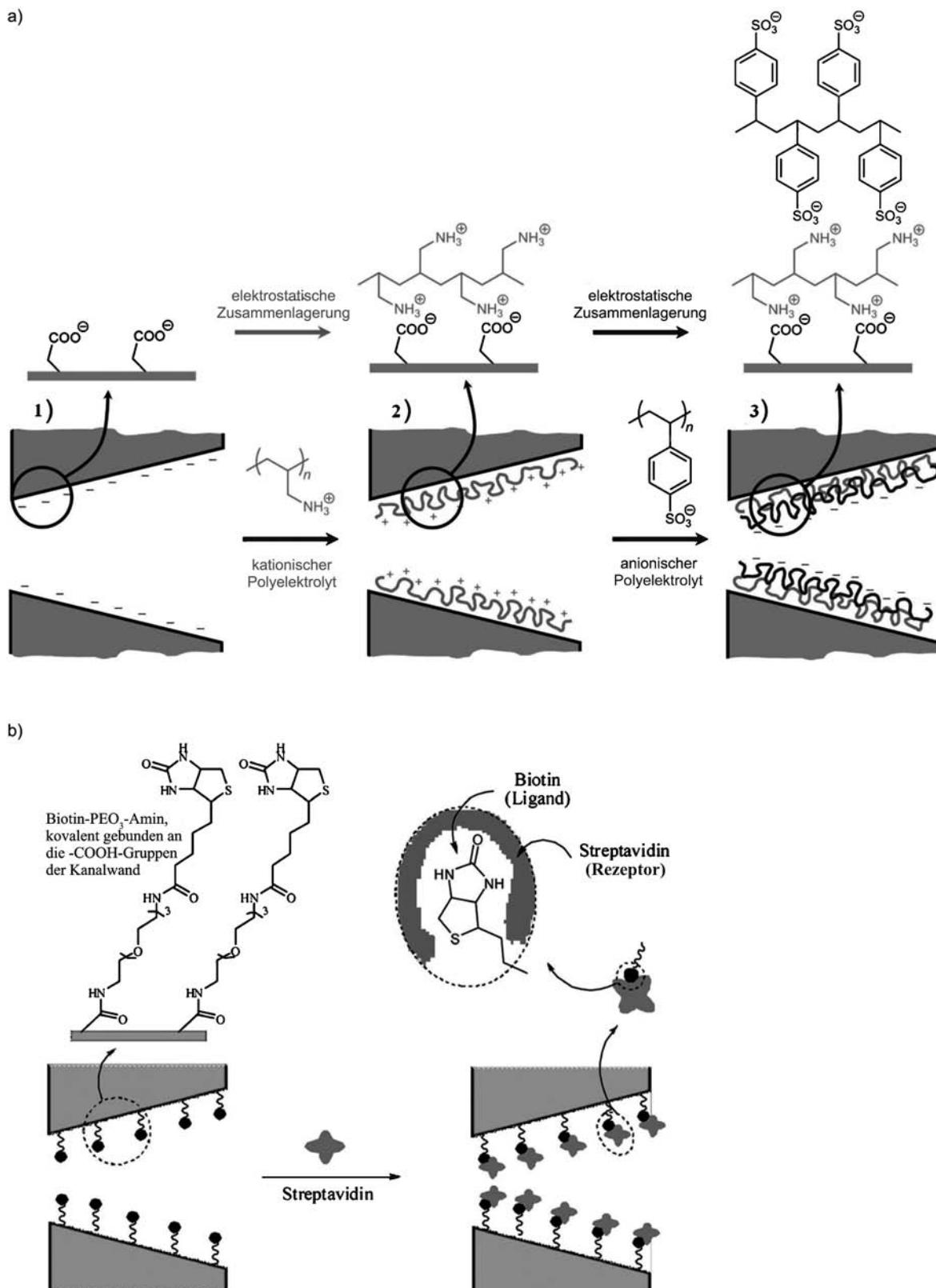


Abbildung 6. a) Sequenzielle Modifikation eines Nanokanals durch schichtweise Anlagerung von Polyelektrolyten: 1) Der Nanokanal wie synthetisiert; 2) Poly(allylaminohydrochlorid)₁-Poly(styrolsulfonat)₀[(PAH)₁(PSS)₀]-modifizierter Nanokanal; 3) (PAH)₁(PSS)₁-modifizierter Nanokanal.^[14b] b) Darstellung eines unsymmetrischen, mit Biotin-PEO₃-Amin funktionalisierten Nanokanals und der anschließenden nichtkovalenten Bindung eines Streptavidin-Analyten.^[26]

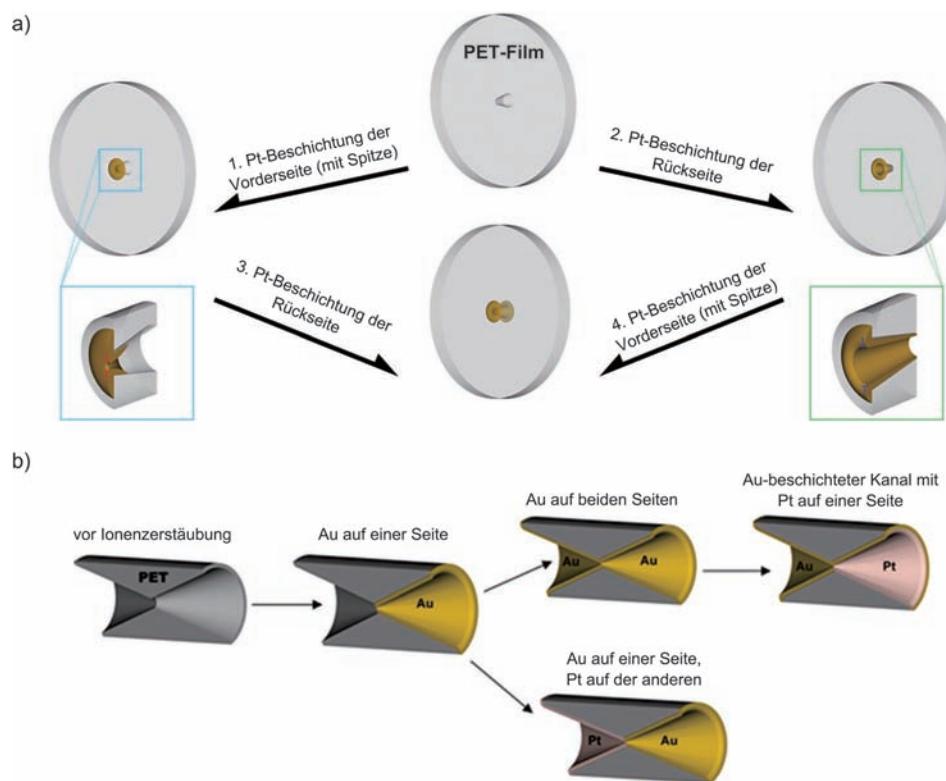


Abbildung 7. Metall-Polymer-Verbundnanokanäle. a) Experimenteller Aufbau.^[39a] b) Vier Sanduhr-förmige Nanokanäle mit Gold- und/oder Platinbeschichtung auf unterschiedlichen Seiten des Nanokanals.^[39b]

Methode sind die schnelle Abscheidung und die saubere Oberflächenbeschichtung. Die Beschichtung haftet dabei stark an dem Substrat an, das aus einem beliebigen Material bestehen kann.

Auf dieser Technik aufbauend, gelang es Siwy und Mitarbeitern, einen Ionentransistor durch unsymmetrische Elektronenstrahlverdampfung zu erzeugen.^[40a] Die Skizze in Abbildung 8 zeigt einen konischen Nanokanal, an dessen engerer Öffnung Haftsichten aus Titan, eine Gatterelektrode aus Gold und eine isolierende Schicht aus SiO_2 abgeschieden sind. Die Goldschicht dient als Gatterelektrode, die das entsprechende Potential an der Oberfläche des Nanokanals zur Verfügung stellt. Durch Verändern des elektrischen

Potentials, das am Gitter anliegt, kann der Stromfluss durch den Kanal vom Gleichrichterverhalten eines typischen unsymmetrischen konischen Nanokanals zu dem fast linearen Verhalten eines symmetrischen Nanokanals wechseln.

Die initiierte chemische Gasphasenabscheidung ist eine chemische Gasabscheidungsmethode, die die radikalische Polymerisation direkt in einen chemischen Gasphasenabscheidungsprozess überführt.^[43] Der Prozess erfordert keinerlei Lösungsmittel und ergibt weder gefährliche Nebenprodukte noch andere Verunreinigungen. Da die Reaktanten aus der Gasphase abgeschieden werden, ist der Modifikationsprozess keinerlei Beschränkungen durch Oberflächenspannungen unterworfen, und somit können einheitliche Beschichtungen auf praktisch jedem Substrat erhalten werden. Nach dem obigen Verfahren erhielten Asatekin und Gleason funktionalisierte Polymernanokanäle für hydrophob-basierte Trennungen.^[40b]

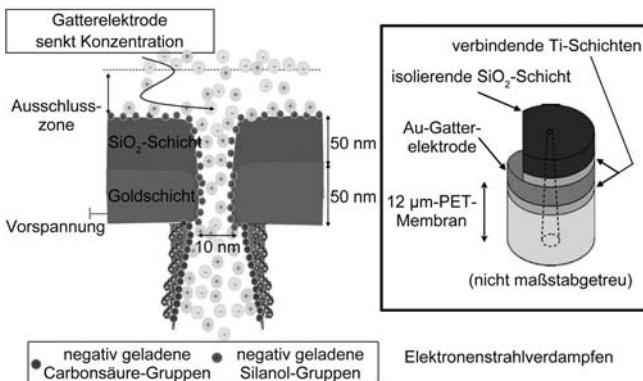


Abbildung 8. Konischer Nanokanal mit Metall- und SiO_2 -Schichten.^[40a]

3.3. Die Plasmamodifikation

Die Modifikation mit Plasma ist eine effektive Methode zur nanometergenauen Bearbeitung von Materialoberflächen. Oberflächen können hierbei präzise, auf einen bestimmten Bereich begrenzt, sowohl unsymmetrisch als auch symmetrisch chemisch funktionalisiert werden. Dadurch wird eine Vielzahl an Charakteristika und Eigenschaften vermittelt, die zur Entwicklung fortgeschrittenener Nanomaterialien führen können. Das Prinzip der Plasmamodifikation eines

Polymersubstrats beruht auf der effektiven Erzeugung großer Mengen an freien Radikalen in der Oberflächenschicht, wodurch diese mit funktionellen Gruppen versehen wird. Eine Plasmamodifikation innerhalb eines Nanokanals liefert allerdings Strukturen, die nicht sehr gut charakterisiert sind, und die Dichte der funktionellen Gruppen ist nicht sehr gut verstanden.

Ausgehend von einem symmetrischen Kanal stellten Jiang und Mitarbeiter durch unsymmetrische chemische Modifikation unter Einsatz von Plasma einen Nanokanal für den

pH-gesteuerten Ionentransport her.^[41a] Erst jüngst entwickelten Jiang und Mitarbeiter diese Methode weiter, indem sie einen biomimetischen unsymmetrischen Nanokanal entwarfen, der zwei Arten von Reizen verarbeitet. Durch Plasmamodifikation wurden die beiden Seiten des Kanals mit unterschiedlichen funktionellen Molekülen versehen. Auf diese Weise gelingt die gleichzeitige Steuerung des pH- und temperaturabhängigen unsymmetrischen Ionentransports innerhalb des Kanals (Abbildung 9).^[41b]

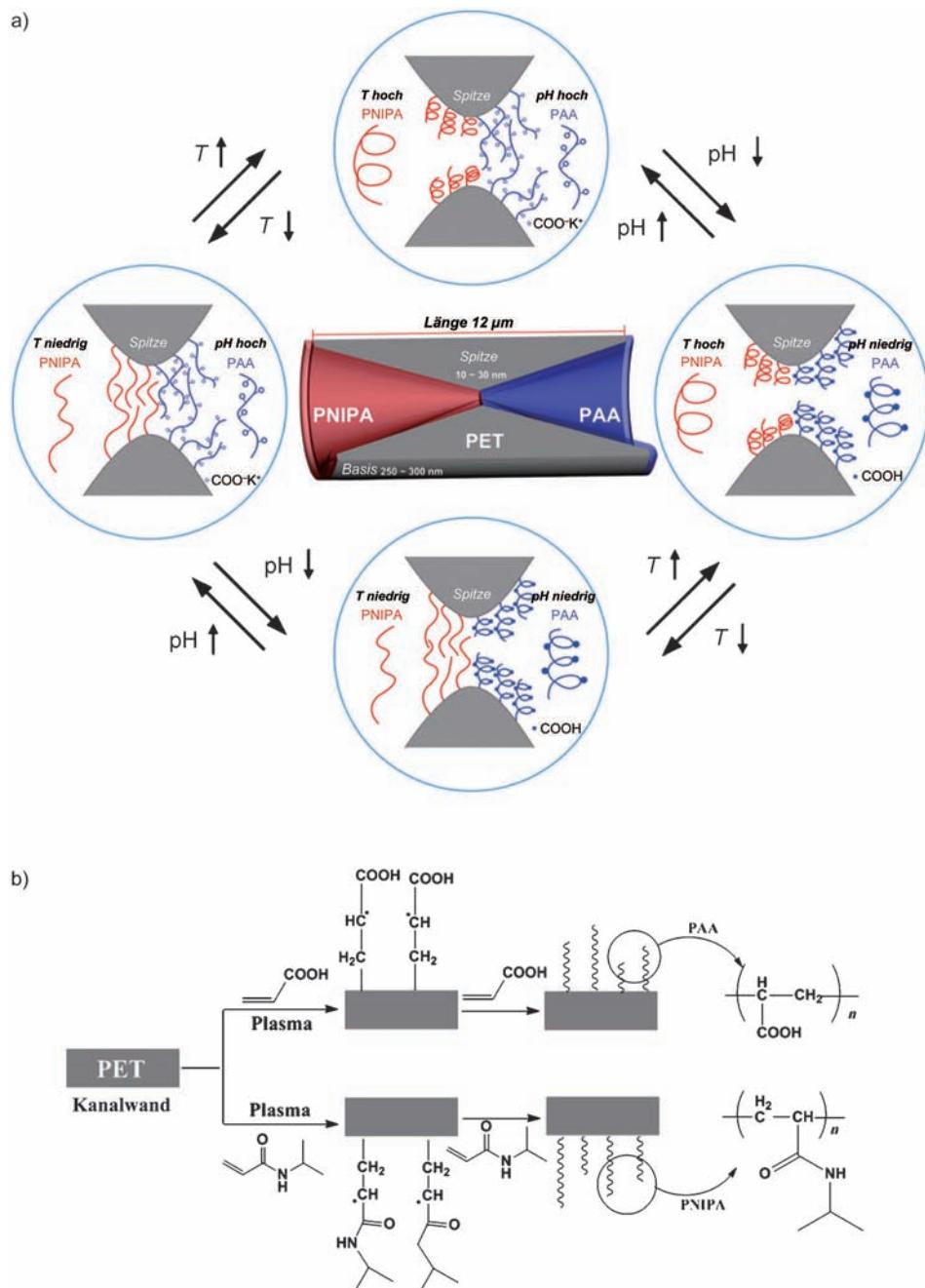


Abbildung 9. a) Ein unsymmetrischer pH- und temperaturresponsiver Nanokanal. Eine Seite des Nanokanals wurde über plasmainduziertes Aufpropfen von *N*-Isopropylacrylamid in der Dampfphase modifiziert, woraus nach der plasmainduzierten Aufpropfpolymerisation das pH-responsive Polymer Polyacrylsäure (PAA) resultierte.^[41b] b) Prozesse bei der Plasmapolymerisation an der Innenwand des Nanokanals.

3.4. Unsymmetrische chemische Modifikation durch funktionelle Moleküle in Lösung

Die unsymmetrische chemische Modifikation durch funktionelle Moleküle in Lösung beruht auf den minimalen Konzentrationen und den unterschiedlichen Konzentrationsverteilungen von Reagentien im Inneren der symmetrischen/unsymmetrischen Nanokanäle. Nanokanäle mit unterschiedlichen Formen führen zu unterschiedlichen Konzentrationsverteilungen und können daher verwendet werden, um symmetrische oder unsymmetrische Modifikationen der Nanokanäle zu erzielen.

Vlassiuk und Siwy haben durch die unsymmetrische Modifikation von Nanokanälen eine Nanofluidik-Diode konstruiert, die auf einen Konzentrationsgradienten setzt. Dieser Konzentrationsgradient ist zeitlich konstant und wird erzeugt, sobald ein Reagens auf nur einer der beiden Seiten präsent ist.^[42a] Abbildung 10 zeigt einen konischen Nanoka-

nal, dessen Innenwand scharf gegeneinander abgegrenzte, positiv und negativ geladene Bereiche aufweist. Siwy und Mitarbeiter verfeinerten diese Strategie weiter und entwickelten einen bipolaren Ionentransistor, indem sie einen Nanokanal mit Sanduhrform unsymmetrisch modifizierten.^[44] Vor kurzem berichteten Siwy und Mitarbeiter außerdem über einen Biosensor, der auf der erwähnten Nanofluidik-Diode beruht und eine stark nichtlineare Strom-Spannungs-Kennlinie aufweist. Diese Nanofunktionseinheiten erlauben es den isoelektrischen Punkt von winzigen Proteinflecken, die auf der Oberfläche des Nanokanals immobilisiert werden, zu bestimmen.^[45]

Eine weitere Möglichkeit zur unsymmetrischen Modifikation innerhalb von Nanokanälen besteht in einem Aufbauverfahren in Lösung. Erst kürzlich berichteten Xue und Mitarbeiter über die Möglichkeit, den Grad der Gleichrichtung des Ionenflusses in einem Nanokanal über einen großen Bereich hinweg abzustimmen, indem der modifizierte Be-

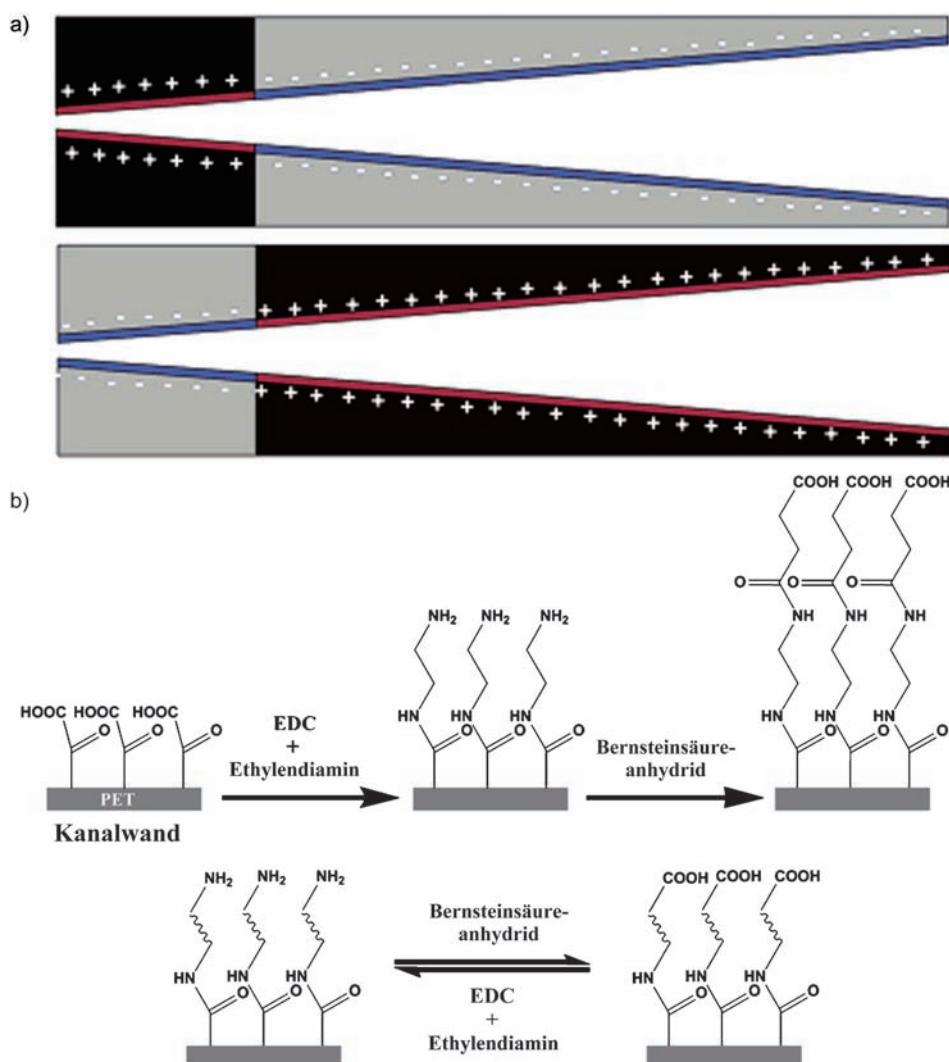


Abbildung 10. a) Unsymmetrische chemische Modifikation durch funktionelle Moleküle in Lösung, wie bei der Überführung von Carbonsäuregruppen in Aminogruppen mit unterschiedlichen Konzentrationsgradienten an der Innenwand des konischen Nanokanals.^[42a] b) Chemische Modifikation der Innenwand des Nanokanals durch funktionelle Moleküle in Lösung. Carbonsäuregruppen können in Amidgruppen mit EDC und Ethyldiamin überführt werden, und die daraus resultierenden Oberflächenamine können durch Bernsteinsäureanhydrid in Carbonsäuregruppen überführt werden.

reich des Kanals und die Konzentration des kationischen Tensids Hexadecyltrimethylammoniumbromid innerhalb des Kanals eingestellt wird.^[42b]

4. Zusammenfassung und Ausblick

Durch die Konstruktion von künstlichen funktionellen Nanokanälen nach biologischen Vorbildern erhält man die Möglichkeit, aktiv in den Transport von Ionen und Molekülen im Nanometerraum einzutreten. Gegenwärtig sind große Fortschritte bei der Entwicklung solcher Nanokanäle zu verzeichnen, die in einer Vielzahl unterschiedlicher Forschungsfelder Anwendung finden – von den Lebenswissen-

schaften^[4c] bis in den Energiebereich.^[46] Doch die weitere Funktionalisierung dieser künstlichen Nanokanäle stellt immer noch eine enorme Herausforderung dar. In diesem Kurzaufsatz wurden anhand von Beispielen physikochemische Techniken der symmetrischen und unsymmetrischen Modifikation vorgestellt, die zur Gestaltung diverser künstlicher funktioneller Nanokanäle eingesetzt wurden. Tabelle 4 fasst die beschriebenen Modifikationsmethoden zusammen.

Die Ionentransporteigenschaften dieser künstlichen Nanokanäle unterscheiden sich grundlegend von denen makroskopischer Kanäle. Das Verständnis dieser Eigenschaften erfordert die Anwendung grundlegender physikochemischer Konzepte. Durch den Wechsel von symmetrischen zu unsymmetrischen Modifikationen lässt sich der Gestaltungs-

Tabelle 4: Klassische Modifikationsmethoden für Nanokanäle.

Modifikationsmethode	Nanokanäle	Funktionelle Substanz	Kommentare	Lit.
Stromlose Abscheidung	PC, PET	Au	Verstärkt die Stabilität der Nanokanäle durch das Aufbringen einer Metallschicht an der Innenwand, die außerdem eine gute Grundlage für die Bindung weiterer funktioneller Moleküle aller Art darstellt, etwa über selbstorganisierende Thiole und durch chemische Modifikationen. Die Methode ist allerdings zeitaufwendig und nutzt giftige Chemikalien und Schwermetallsalze.	[12, 47]
Chemische Modifikation durch funktionelle Moleküle in Lösung	PET, PI, PC, PC(PET)/Au	DNA, Biotin, Aminosäuren, Polymerbürsten, Thiole	Die am häufigsten verwendete Methode zur Funktionalisierung der Innenwand von Nanokanälen durch stabile kovalente Bindungen, wie C(O)-NH-Bindungen und Au-S-Wechselwirkungen.	[13, 21, 32, 48]
Selbstorganisation	PET, PI	Polyelektrolyte	Verändert die Innenwand von Nanokanälen durch spezifische molekulare Wechselwirkungen, wie elektrostatische Wechselwirkungen und intermolekulare Kräfte. Solche funktionellen Nanokanäle werden wegen ihrer nichtkovalenten Wechselwirkungen stark von Umweltfaktoren beeinflusst. Die Bandbreite an Funktionalitäten ist dadurch schnell erschöpft.	[42b]
Ionenerstübung	PET	Au, Pt	Überzieht die Innenwand der Nanokanäle durch die Abscheidung von Metallschichten, erhöht deren Stabilität und stellt die Grundlage für die Bindung weiterer funktioneller Moleküle aller Art über die Selbstorganisation von Thiolen dar. Die einfache Methode findet breite Anwendung bei der unsymmetrischen Modifikation von Nanokanälen. Allerdings ist die Dicke und Gleichförmigkeit der Metallschicht nicht gut verstanden.	[39]
Elektronenstrahl-verdampfung	PET	Au, SiO ₂	Überzieht die Oberfläche des Nanokanals durch die Abscheidung von Metallschichten oder anderen anorganischen Schichten; es können problemlos weitere nanometerdicke Metallschichten aufgetragen werden.	[40a]
Initiierte chemische Dampfabscheidung	PC	Polymere	Überzieht die Innenwand des Nanokanals mit nanometerdicken Polymerschichten; schnelle und problemlose symmetrische oder unsymmetrische Modifikation jedes Substrats, ohne Einschränkungen bezüglich der Oberflächenspannung. Die Methode ist umweltverträglich, allerdings sind die abgeschiedenen Polymerschichten nicht sehr stabil.	[40b]
Plasma	PET	Polymerbürsten	Steuert spezifische Modifikationen in Bereichen des Nanokanals durch symmetrisches und unsymmetrisches Aufprägen diverser Polymere aus der Plasmaphase. So können schnell und einfach funktionelle Nanokanäle erhalten werden. Die Modifikationsdichte ist allerdings nur schwer zu steuern.	[41]
Unsymmetrische chemische Modifikation durch funktionelle Moleküle in Lösung	PET	Antikörper, Bernsteinsäure-anhydrid, Ethyleniamin	Weit verbreitete Methode zur Funktionalisierung diverser, aber spezifischer lokaler Bereiche des Nanokanals über stabile kovalente Bindungen. Die Form und die Oberflächenladung des ursprünglichen Nanokanals üben einen großen Einfluss auf die unsymmetrische Modifikation des Kanals aus.	[42a, 44–45]
Unsymmetrische Organisation in Lösung	PET	Tenside, Partikel	Funktionalisierung diverser, aber spezifischer lokaler Bereiche des Nanokanals durch physikalische Absorption von Tensiden/Partikeln in Lösung. Die Methode ist kostengünstig und die Materialien sind wiederwendbar.	[42b]

spielraum bei der Entwicklung von Nanokanalsystemen erweitern. In biologischen Zellmembranen sind beispielsweise unsymmetrische Zustände omnipräsent.

Gegenwärtig werden allerdings die meisten künstlichen Nanokanäle unter symmetrischer Anregung untersucht, während sich der gesteuerte Transport durch unsymmetrische Anregung noch in einer frühen Phase befindet. Die unsymmetrische Modifikation bietet eine nützliche Methode zur Entwicklung funktioneller Nanofluidikeinheiten, die in unsymmetrischen Lösungsumgebungen angewendet werden können.

Wir hoffen, dass dieser Kurzaufsatz das Interesse vieler Wissenschaftler an der Konstruktion künstlicher funktioneller Nanokanäle geweckt hat. Wir rechnen damit, dass die Strategie der unsymmetrischen Modifikation eine breite Anwendung bei der Entwicklung künstlicher funktioneller Nanokanalsysteme findet und die unsymmetrische Gestaltung anderer Materialien vereinfachen wird.

Diese Arbeit wurde unterstützt vom National Research Fund for Fundamental Key Projects (2011CB935703, 2010CB934700, 2009CB930404, 2007CB936403) und von der National Natural Science Foundation (20974113, 20920102036). Wir danken der Chinese Academy of Sciences und dem National Center for Nanoscience and Technology, China. Des Weiteren danken wir Dr. K. Li, Dr. Y. Tian, Prof. D. Qiu (Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences), L. Zeng, Z. Yang, Dr. F. Yang und Prof. D. D. Yan (College of Chemistry and College of Physics, Beijing Normal University) für die fruchtbaren Diskussionen.

Eingegangen am 14. Juli 2011,
veränderte Fassung am 13. Januar 2012
Online veröffentlicht am 13. April 2012
Übersetzt von Jochen Stehle, Frankfurt am Main

- [1] B. Hille, *Ion Channels of Excitable Membranes*, Sinauer Associates, Sunderland, MA, **2001**.
- [2] E. Gouaux, R. MacKinnon, *Science* **2005**, *310*, 1461–1465.
- [3] a) Z. S. Siwy, S. Howorka, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 5067–5067; b) A. J. Storm, J. H. Chen, X. S. Ling, H. W. Zandbergen, C. Dekker, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 537–540; c) C. Dekker, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 209–215; d) C. R. Martin, Z. S. Siwy, *Science* **2007**, *317*, 331–332; e) X. Hou, W. Guo, L. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2385–2401; f) G. L. C. Paulus, S. Shimizu, J. T. Abrahamson, J. Zhang, A. J. Hilmer, M. S. Strano, *AIChE J.* **2011**, *57*, 1104–1118.
- [4] a) L. T. Sexton, L. P. Horne, C. R. Martin, *Mol. BioSyst.* **2007**, *3*, 667–685; b) X. Hou, L. Jiang, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3339–3342; c) S. Howorka, Z. Siwy, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2360–2384; d) L. P. Wen, X. Hou, Y. Tian, F. Q. Nie, Y. L. Song, J. Zhai, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1021–1024; e) D. W. Inglis, E. M. Goldys, N. P. Calander, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7688–7692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7546–7550.
- [5] L. A. Baker, S. P. Bird, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 73–74.
- [6] a) E. N. Savariar, K. Krishnamoorthy, S. Thayumanavan, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 112–117; b) R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science* **2002**, *297*, 787–792; c) M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, R. E. Smalley, *Science* **2003**, *301*, 1519–1522; d) H. Liu, J. He, J. Tang, H. Liu, P. Pang, D. Cao, P. Krstic, S. Joseph, S. Lindsay, C. Nuckolls, *Science* **2010**, *327*, 64–67; e) R. Kawano, T. Osaki, H. Sasaki, M. Takinoue, S. Yoshizawa, S. Takeuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8474–8477; f) G. Maglia, M. R. Restrepo, E. Mikhailova, H. Bayley, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 19720–19725; g) S. Majd, E. C. Yusko, Y. N. Billeh, M. X. Macrae, J. Yang, M. Mayer, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2010**, *21*, 439–476; h) T. Osaki, H. Suzuki, B. Le Pioufle, S. Takeuchi, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 9866–9870.
- [7] a) A. Mara, Z. Siwy, C. Trautmann, J. Wan, F. Kamme, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 497–501; b) E. A. Heins, Z. S. Siwy, L. A. Baker, C. R. Martin, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1824–1829; c) G. Wang, A. K. Bohaty, I. Zharov, H. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13553–13558; d) G. Wang, B. Zhang, J. R. Wayment, J. M. Harris, H. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7679–7686; e) M. Ali, Q. H. Nguyen, R. Neumann, W. Ensinger, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6690–6692.
- [8] P. Y. Apel, I. V. Blonskaya, S. N. Dmitriev, T. I. Mamonova, O. L. Orelovitch, B. Sartowska, Y. Yamauchi, *Radiat. Meas.* **2008**, *43*, S552–S559.
- [9] R. E. Gyurcsányi, *Trends Anal. Chem.* **2008**, *27*, 627–639.
- [10] A. L. Sisson, M. R. Shah, S. Bhosale, S. Matile, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1269–1286.
- [11] C. C. Harrell, Z. S. Siwy, C. R. Martin, *Small* **2006**, *2*, 194–198.
- [12] M. Nishizawa, V. P. Menon, C. R. Martin, *Science* **1995**, *268*, 700–702.
- [13] a) Z. Siwy, L. Trofin, P. Kohli, L. A. Baker, C. Trautmann, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5000–5001; b) F. Xia, W. Guo, Y. D. Mao, X. Hou, J. M. Xue, H. W. Xia, L. Wang, Y. L. Song, H. Ji, Q. Ouyang, Y. G. Wang, L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8345–8350; c) E. N. Savariar, M. M. Sochat, A. Klaikhherd, S. Thayumanavan, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 116–120; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 110–114.
- [14] a) M. Ali, B. Yameen, R. Neumann, W. Ensinger, W. Knoll, O. Azzaroni, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16351–16357; b) M. Ali, B. Yameen, J. Cervera, P. Ramirez, R. Neumann, W. Ensinger, W. Knoll, O. Azzaroni, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8338–8348.
- [15] G. O. Mallory, J. B. Hajdu, *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, FL, **1990**.
- [16] V. P. Menon, C. R. Martin, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1920–1928.
- [17] J. E. A. M. Meerakker, *J. Appl. Electrochem.* **1981**, *11*, 387–393.
- [18] a) H. Li, H. Lin, S. H. Xie, W. L. Dai, M. H. Qiao, Y. F. Lu, H. X. Li, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3936–3943; b) G. A. Krulik, *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, 361–365.
- [19] K. P. Pernstich, M. Schenker, F. Weibel, A. Rossi, W. R. Caseri, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 639–643.
- [20] S. Fujikawa, R. Takaki, T. Kunitake, *Langmuir* **2006**, *22*, 9057–9061.
- [21] a) M. Ali, P. Ramirez, S. Mafé, R. Neumann, W. Ensinger, *ACS Nano* **2009**, *3*, 603–608; b) B. Yameen, M. Ali, R. Neumann, W. Ensinger, W. Knoll, O. Azzaroni, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1908–1910; c) B. Yameen, M. Ali, R. Neumann, W. Ensinger, W. Knoll, O. Azzaroni, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2070–2071.
- [22] X. Hou, W. Guo, F. Xia, F. Q. Nie, H. Dong, Y. Tian, L. P. Wen, L. Wang, L. X. Cao, Y. Yang, J. M. Xue, Y. L. Song, Y. G. Wang, D. S. Liu, L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7800–7805.
- [23] M. Ali, S. Mafé, P. Ramirez, R. Neumann, W. Ensinger, *Langmuir* **2009**, *25*, 11993–11997.
- [24] C. P. Han, X. Hou, H. C. Zhang, W. Guo, H. B. Li, L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7644–7647.
- [25] B. Yameen, M. Ali, R. Neumann, W. Ensinger, W. Knoll, O. Azzaroni, *Small* **2009**, *5*, 1287–1291.
- [26] M. Ali, B. Schiedt, R. Neumann, W. Ensinger, *Macromol. Biosci.* **2010**, *10*, 28–32.
- [27] M. Ali, R. Neumann, W. Ensinger, *ACS Nano* **2010**, *4*, 7267–7274.

- [28] a) S. T. Wang, H. J. Liu, D. S. Liu, X. Y. Ma, X. H. Fang, L. Jiang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3989–3991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3915–3917.
- [29] a) C. C. Harrell, P. Kohli, Z. Siwy, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15646–15647; b) W. Guo, H. W. Xia, F. Xia, X. Hou, L. X. Cao, L. Wang, J. M. Xue, G. Z. Zhang, Y. L. Song, D. B. Zhu, Y. G. Wang, L. Jiang, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 859–864.
- [30] a) J. C. Hulteen, K. B. Jirage, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6603–6604; b) K. B. Jirage, J. C. Hulteen, C. R. Martin, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 4913–4918.
- [31] a) K. Y. Chun, P. Stroeve, *Langmuir* **2002**, *18*, 4653–4658; b) J. R. Ku, S. M. Lai, N. Iler, P. Ramírez, S. Mafé, P. Stroeve, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2965–2973.
- [32] a) S. B. Lee, C. R. Martin, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 768–775; b) S. B. Lee, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3236–3244.
- [33] G. Jägerszki, R. E. Gyurcsányi, L. Höfler, E. Pretsch, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1609–1612.
- [34] B. Y. Kim, C. B. Swearingen, J. A. Ho, E. V. Romanova, P. W. Bohn, J. V. Sweedler, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7620–7626.
- [35] R. E. Gyurcsányi, T. Vigassy, E. Pretsch, *Chem. Commun.* **2003**, 2560–2561.
- [36] a) G. Jägerszki, Á. Takács, I. Bitter, R. E. Gyurcsányi, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1694–1697; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1656–1659.
- [37] H. Alem, F. Blondeau, K. Glinel, S. Demoustier-Champagne, A. M. Jonas, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3366–3372.
- [38] a) R. Schmuhl, A. van den Berg, D. H. A. Blank, J. E. ten Elshof, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3419–3423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3341–3345.
- [39] a) X. Hou, H. Dong, D. B. Zhu, L. Jiang, *Small* **2010**, *6*, 361–365; b) Y. Tian, X. Hou, L. Jiang, *J. Electroceram. Chem.* **2011**, *656*, 231–236.
- [40] a) E. B. Kalman, O. Sudre, I. Vlassiouk, Z. S. Siwy, *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *394*, 413–419; b) A. Asatekin, K. K. Gleason, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 677–686.
- [41] a) X. Hou, Y. J. Liu, H. Dong, F. Yang, L. Li, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2440–2443; b) X. Hou, F. Yang, L. Li, Y. L. Song, L. Jiang, D. B. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11736–11742.
- [42] a) I. Vlassiouk, Z. S. Siwy, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 552–556; b) L. Wang, Y. Yan, Y. Xie, L. Chen, J. Xue, S. Yan, Y. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 576–581.
- [43] K. K. S. Lau, K. K. Gleason, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3688–3694.
- [44] E. B. Kalman, I. Vlassiouk, Z. S. Siwy, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 293–297.
- [45] I. Vlassiouk, T. R. Kozel, Z. S. Siwy, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8211–8220.
- [46] L. P. Wen, X. Hou, Y. Tian, J. Zhai, L. Jiang, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2636–2642.
- [47] Z. Siwy, E. Heins, C. C. Harrell, P. Kohli, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10850–10851.
- [48] B. Yameen, M. Ali, R. Neumann, W. Ensinger, W. Knoll, O. Azzaroni, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2788–2793.



Zur Förderung der Wirtschaftschemie gründete Prof. Dr. Erhard Meyer-Galow, GDCh-Präsident 1998/1999 und u.a. Gründer der „Vereinigung Chemie und Wirtschaft (VCW)“ in der GDCh, die Meyer-Galow-Stiftung für Wirtschaftschemie, angesiedelt bei der GDCh, deren Zweck es ist, den

Meyer-Galow-Preis für Wirtschaftschemie

zu verleihen. Der in diesem Jahr erstmals ausgeschriebene und mit 10.000 Euro dotierte Preis wird an eine gereifte Persönlichkeit vergeben, die im deutschen Sprachraum alleine oder im Team eine aktuelle Innovation der Chemie – es kann sich um ein Produkt oder um einen Prozess handeln – erfolgreich in den Markt eingeführt hat. Die zur Innovation gebrachte Erfindung muss nicht von ihr selbst stammen. Der Gesichtspunkt der Nachhaltigkeit sollte weitgehend berücksichtigt und ein besonderer notwendiger Wert für die Gesellschaft gegeben sein.

Der Stiftungsrat ruft zu Nominierungen von geeigneten Kandidaten und Kandidatinnen auf. Eigenbewerbungen sind nicht erlaubt. Die **Nominierungsfrist endet am 31. Juli 2012**. Die Nominierungsunterlagen schicken Sie bitte an den **Sekretär des Stiftungsrates, Prof. Dr. Thomas Beisswenger, thomas.beisswenger@evonik.com**.

Die Ausschreibungsunterlagen finden Sie unter www.gdch.de/mg-stiftung

Kontakt

Barbara Köhler
Gesellschaft

Deutscher Chemiker e.V.

Preise und Auszeichnungen
Postfach 90 04 40
60444 Frankfurt a.M.

Telefon +49 (0)69 7917-323
Fax +49 (0)69 7917-1323
E-Mail: b.koehler@gdch.de