

Angewandte EarlyView®

Die folgenden Artikel sind schon online (in Wiley InterScience) verfügbar, und zwar unter www.angewandte.de, Volltext, Early View.

R. A. Böckmann, H. Grubmüller*:

Schrittweise Bindung zweiwertiger Kationen an Phospholipid-Membranen: eine Moleküldynamikstudie

DOI: 10.1002/ange.200352784

Online veröffentlicht: 4. Dezember 2003

A. Evers, G. Klebe*:

Ligandengestützte Homologiemodellierung von G-Protein-gekoppelten Rezeptor-Bindungstaschen: Modelle für erfolgreiches virtuelles Screening

DOI: 10.1002/ange.200352776

Online veröffentlicht: 2. Dezember 2003

Beiträge, die von zwei Gutachtern oder der Redaktion als sehr wichtig oder sehr dringlich eingestuft werden, werden nach Erhalt der Endfassung umgehend redigiert, korrigiert und elektronisch publiziert. Solange keine Seitenzahlen für die Beiträge vorliegen, sollten sie wie folgt zitiert werden:

Autor(en), *Angew. Chem.*, Online-Publikationsdatum, DOI.

Autoren

Vier neue Kuratoriumsmitglieder — 18

Bücher

Zukunftstechnologie Tissue Engineering — 19

Will W. Minuth, Raimund Strehl, Karl Schumacher

rezensiert von T. Groth

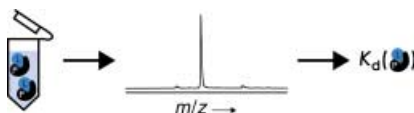
Classics in Total Synthesis II — 20

K. C. Nicolaou, Scott A. Snyder

rezensiert von A. Fürstner

Highlights

Auf den ersten Blick ist es nicht unmittelbar einsichtig, wie die Messung von Molekulargewichten zur Bestimmung der Gleichgewichts-Bindungskonstanten von Protein-Ligand-Komplexen genutzt werden kann. Dennoch wurden erfolgreiche Strategien für die quantitative Analyse der Protein-Ligand-Assoziation mithilfe

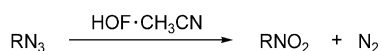


der Massenspektrometrie entwickelt (siehe Schema), deren Vorteile insbesondere in der Schnelligkeit und einer möglichen Automatisierung liegen.

Massenspektrometrie

K. Breuker* — 22–25

Neue massenspektrometrische Methoden zur Quantifizierung der Protein-Ligand-Assoziation in Lösung



„Gezähmte“ Hypofluorige Säure – der Acetonitril-Komplex $\text{HOF} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ – hat sich als ein bequemes Reagens für die

präparative Oxidation von Aziden zu den entsprechenden Nitroverbindungen erwiesen. Substrate dieser vielseitigen Methode sind sowohl aromatische wie auch aliphatische Azide.

Oxidationen

G. K. S. Prakash,* M. Etzkorn — 26–28

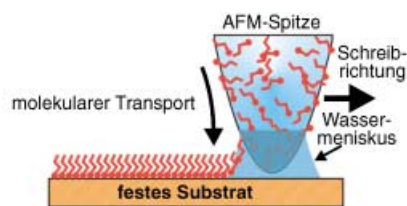
Direkte Oxidation von Aziden zu Nitroverbindungen

Aufsätze

Nanolithographie

D. S. Ginger, H. Zhang,
C. A. Mirkin* — 30–46

Zur Entwicklung der Dip-Pen-Nanolithographie



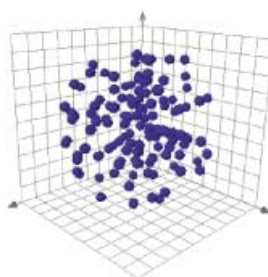
Nicht nur an der Oberfläche gekratzt: Die Dip-Pen-Nanolithographie (DPN) ist eine neue Rastersonden-Direktschreibmethode zur Erzeugung von Mustern

chemischer Funktionalitäten auf Oberflächen auf der Sub-100-nm-Skala (siehe Bild). Dieser Aufsatz stellt die DPN-Methode vor und gibt einen Überblick über das rasche Wachstum auf dem Gebiet. Die Bedeutung der DPN erstreckt sich über weite Bereiche der Nanowissenschaften, von der Erzeugung biologischer Nanoarrays über die Strukturierung magnetischer Materialien bis hin zu mikroelektromechanischen Systemen (MEMS).

Suche nach kleinen Molekülen

M. D. Burke, S. L. Schreiber* — 48–60

Eine Strategie für die Diversitätsorientierte Synthese



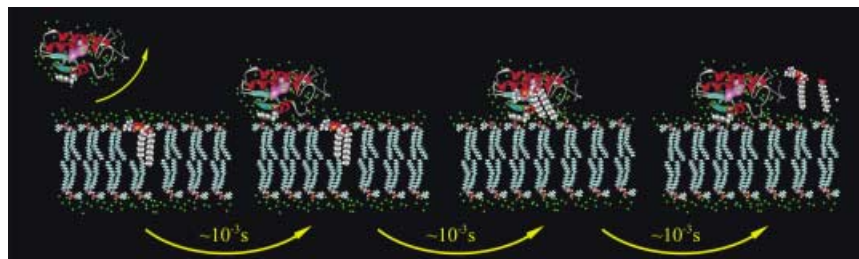
Neuland im chemischen Raum: Eine zur Retrosynthese komplementäre Methode, die vorwärtssynthetische Analyse, schafft die Grundlage für Diversitätsorientierte Synthesen (siehe Schema). So erhält man Kollektive kleiner Moleküle mit hoher stereochemischer Diversität und Molekülgerüst-Diversität effizient in drei bis fünf Synthesestufen.

Zuschriften

Hydratationsdynamik

L. Zhao, S. K. Pal, T. Xia,
A. H. Zewail* — 62–65

Dynamics of Ordered Water in Interfacial Enzyme Recognition: Bovine Pancreatic Phospholipase A₂



Gut geschmiert: Wassermoleküle zwischen einem Protein (z. B. der bovinen Pankreas-Phospholipase A₂) und einem micellaren Substrat wirken als Schmiermittel und erleichtern so die Bewegung und Bindung der Proteine auf der Oberfläche

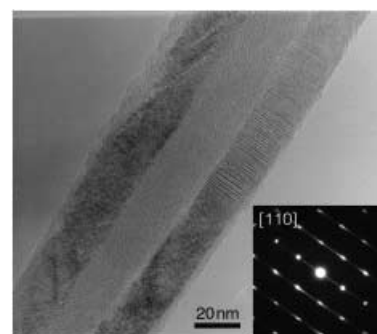
(siehe Bild). Untersuchungen der Hydratationsdynamik vor und nach der Komplexierung brachten zum Vorschein, dass diese Wechselwirkungen essenziell für die Funktion des Enzyms sind.

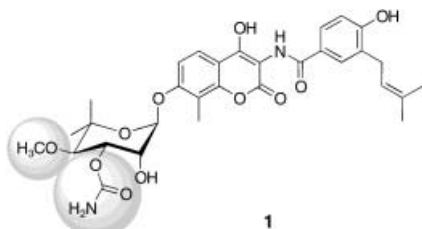
Siliciumnanoröhren

J. Hu,* Y. Bando, Z. Liu, J. Zhan,
D. Golberg, T. Sekiguchi — 65–68

Synthesis of Crystalline Silicon Tubular Nanostructures with ZnS Nanowires as Removable Templates

Epitaxie von Silicium auf ZnS-Nanodrähten führt zu gemischten ZnS/Si-Nanodrähten. Nach dem chemischen Entfernen des ZnS-Templats erhält man mikrometerlange Nanoröhren aus einkristallinem Silicium mit Außendurchmessern zwischen 60 und 180 nm und Wanddicken zwischen 20 und 60 nm (siehe Bild). Das Elektronenbeugungsmuster einer Nanoröhre (siehe Einschub) bestätigt die Kristallinität des Siliciums.





Zwei Schritte vorwärts: Das glycosylierte Aminocoumarin-Antibiotikum Novobiocin (**1**) wird von *Streptomyces spheroides* produziert. Es inhibiert die bakterielle Typ-II-Topoisomerase DNA-Gyrase. Die zuckerkonjugierten Enzyme NovP und NovN, die den finalen Schritt in der Novobiocin-Biosynthese katalysieren, wurden in *Escherichia coli* überexprimiert und als Methyltransferase bzw. Carbamoyltransferase charakterisiert.

Biosynthese von Antibiotika

C. L. Freel Meyers, M. Oberthür, H. Xu, L. Heide, D. Kahne, C. T. Walsh* **69–72**

Characterization of NovP and NovN: Completion of Novobiocin Biosynthesis by Sequential Tailoring of the Noviosyl Ring

Übergangsmetallkomplexe für die asymmetrische Katalyse werden mit N,P-Liganden aufgebaut, die aus einfachen N-Heteroaryl-Komponenten leicht zugänglich sind (siehe Bild). Der einfache Aufbau trägt, denn die Liganden können durch Wahl der Substituenten sterisch und elektronisch breit abgestimmt werden. Das Potenzial der Liganden zeigt sich anhand der hohen Enantioselektivitäten in so unterschiedlichen Verfahren wie der

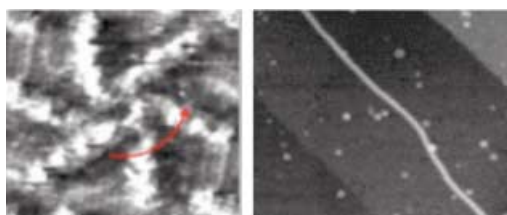


asymmetrischen Hydrierung oder der Heck-Reaktion.

Chirale N,P-Liganden

W. J. Drury III, N. Zimmermann, M. Keenan, M. Hayashi, S. Kaiser, R. Goddard, A. Pfaltz* **72–76**

Synthesis of Versatile Chiral N,P Ligands Derived from Pyridine and Quinoline



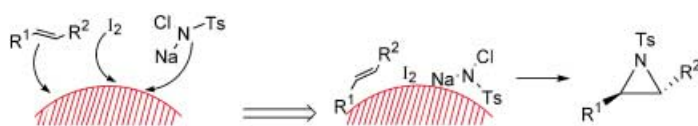
Hierarchische Selbstorganisation: Oligo(*p*-phenylenevinylene) mit Diamino-triazin-Endgruppen bilden durch Selbstorganisation wasserstoffverbrückte hexa-

mere Rosetten (linke Bildhälfte), die sich wiederum zu langen supramolekularen Röhren mit idealer Raumausnutzung anordnen (rechts).

Supramolekulare Chemie

P. Jonkheijm, A. Miura, M. Zdanowska, F. J. M. Hoeben, S. De Feyter,* A. P. H. J. Schenning,* F. C. De Schryver,* E. W. Meijer* **76–80**

π -Conjugated Oligo(*p*-phenylenevinylene) Rosettes and Their Tubular Self-Assembly



Aziridine aus Olefinen werden mit Chloramin-T/I₂-Systemen in Wasser oder Kieselgel als Reaktionsmedium erhalten (siehe Bild). Die Ringöffnung der ent-

standenen Aziridine kann mit Azid- oder Cyanidionen im selben Medium durchgeführt werden.

Reaktionsmedien

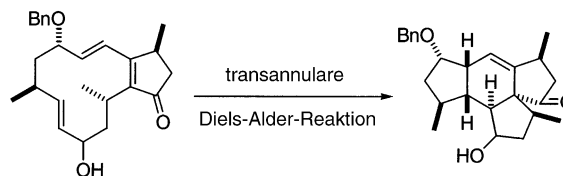
S. Minakata,* D. Kano, Y. Oderaotoshi, M. Komatsu* **81–83**

Silica–Water Reaction Media: Its Application to the Formation and Ring Opening of Aziridines

Synthese von Spirotetracyclen

K. Araki, K. Saito, H. Arimoto,
D. Uemura* 83–86

Enantioselective Synthesis of the Spirotetracyclic Carbon Core of Mangicols by Using a Stereoselective Transannular Diels–Alder Strategy



„TADA“ klingt wie der Beginn eines Orchesterstücks, doch verbirgt sich nur eine transannuläre Diels-Alder-Reaktion hinter diesem Akronym. Durch eine solche Reaktion wurde das tetracyclische

Mangicol-Gerüst erhalten. Weitere wichtige Syntheseschritte waren eine neuartige Chlorierung und eine intramolekulare Nozaki-Hiyama-Kishi-Kupplung. Bn = Benzyl.

Kinetische Racematspaltung

M. Bandini, P. G. Cozzi,* P. Melchiorre,
A. Umani-Ronchi* 86–89

Kinetic Resolution of Epoxides by a C–C Bond-Forming Reaction: Highly Enantioselective Addition of Indoles to *cis*, *trans*, and *meso* Aromatic Epoxides Catalyzed by [Cr(salen)] Complexes



Die hohe Reaktivität von Indolen führte zu einer neuartigen kinetischen Racematspaltung bei Epoxiden. [Cr(salen)] katalysiert effizient eine C–C-Bindungsbildung, die die Trennung von aromatischen *cis*- und *trans*-Epoxiden ermöglicht (siehe

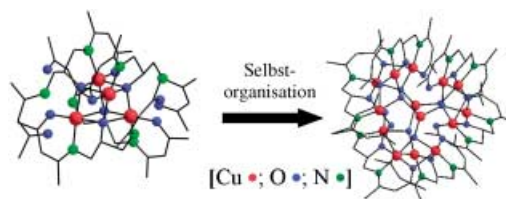


Schema). Mit dem gleichen Katalysatorsystem ließen sich durch asymmetrische Ringöffnung von *meso*-Stilbenoxid Indolyl-derivate in hohen Enantiomerenüberschüssen (bis 98%) erhalten.

Clusterexpansion

A. Mukherjee, M. Nethaji,
A. R. Chakravarty* 89–92

Cubane {Cu^{II}₄} Cluster as a Precursor for the Preparation of a Mixed-Valent {Cu^{II}₁₂Cu^I₂} Core



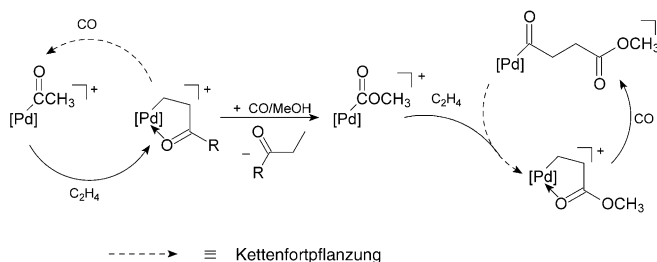
Ein molekularer Octopus: Die metallvermittelte selbstorganisierte Aggregation des ferromagnetischen Cuban-Clusters [{Cu^{II}(HL)}₄], der über acht freie Koordinationsstellen in seiner Peripherie verfügt,

führt zu einem antiferromagnetischen gemischtvalenten Cluster mit prismatisch-propellerförmigem {Cu^{II}₁₂Cu^I₂}-Kern (siehe Schema).

Reaktionsmechanismen

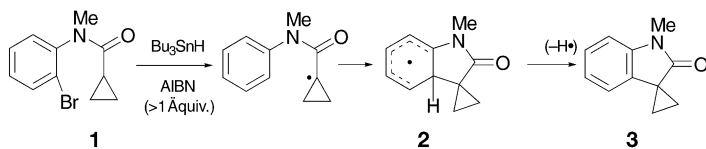
J. Liu, B. T. Heaton, J. A. Iggo,*
R. Whyman 92–96

The Complete Delineation of the Initiation, Propagation, and Termination Steps of the Carbomethoxy Cycle for the Carbomethoxylation of Ethene by Pd–Diphosphane Catalysts



Ein elegantes Modell: Die Intermediate von Hydrid- und Carbomethoxy-Zyklus sowie des Kettentransfers bei der Carbomethoxylierung von Ethen und der CO-Alken-Copolymerisation wurden für die Reaktion mit einem hochaktiven kationischen Palladium-Diphosphan-Katalysator

charakterisiert (siehe Schema). Im Unterschied zu früheren Befunden an Modellsystemen verläuft die Alken-Insertion in Pd–C(O)OMe- und Pd–C(O)Me-Bindungen mit vergleichbaren Geschwindigkeiten.



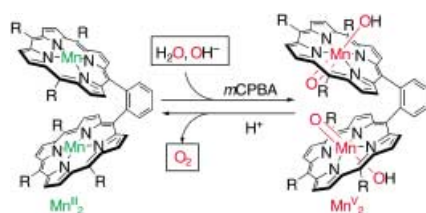
Das Schicksal intermediärer π -Radikale ist entscheidend bei der Bu_3SnH -vermittelten Cyclisierung durch radikalische aromatische Substitution. So lagert sich die Bromverbindung **1** über das Radikal **2** in das Oxindol **3** um (AIBN = Azobisisobutyronitril). Dabei ist die Abspaltung des H-

Atoms von der π -radikalischen Zwischenstufe durch den Radikalstarter ein wichtiger Schritt im Mechanismus. Die Ergebnisse zeigen, dass aromatische Lösungsmittel nicht immer das Solvens der Wahl für Radikalreaktionen sind.

Radikalreaktionen

A. L. J. Beckwith,* V. W. Bowry,
W. R. Bowman,* E. Mann, J. Parr,
J. M. D. Storey* — 97–100

The Mechanism of Bu_3SnH -Mediated Homolytic Aromatic Substitution



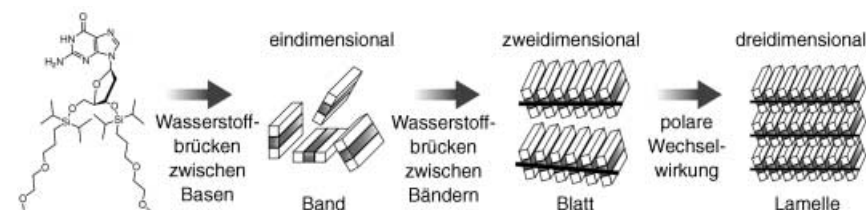
Ein hochvalentes $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$ -Porphyrin-Dimer wurde durch Persäure-Oxidation eines Mn^{III} -Dimers unter basischen

Bedingungen bei Raumtemperatur hergestellt (siehe Bild; mCPBA = *m*-Chlorperbenzoesäure). Die Zugabe einer Säure zu der Lösung des $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$ -Komplexes führt zur quantitativen Freisetzung von Disauerstoff. Wasser und/oder Hydroxidionen sind hier die Quellen sowohl für den Oxidation als auch für den freigesetzten Sauerstoff.

Sauerstofffreisetzung aus Wasser

Y. Shimazaki, T. Nagano, H. Takesue,
B.-H. Ye, F. Tani, Y. Naruta* — 100–102

Characterization of a Dinuclear $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$ Complex and Its Efficient Evolution of O_2 in the Presence of Water



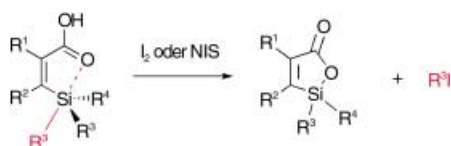
„Superfilm“: Zweidimensionale Blattstrukturen aus alkylsilylierten Desoxyguanosin-Derivaten wurden aus wasserstoffverbrückten eindimensionalen Bändern erhalten. Durch Einführen polarer Oxy-

ethylen-Einheiten auf der Oberfläche der Blattstrukturen konnten elastische stabile supramolekulare Filme mit definiertem hierarchischem Aufbau konstruiert werden.

Supramolekulare Materialien

I. Yoshikawa, J. Li, Y. Sakata,
K. Araki* — 102–105

Design and Fabrication of a Flexible and Self-Supporting Supramolecular Film by Hierarchical Control of the Interaction between Hydrogen-Bonded Sheet Assemblies



Desalkylierung von Trialkylvinylsilanen: Eine neue Syntheseroute für Silalactone bietet die direkte elektrophile Spaltung einer Silicium-Kohlenstoff-Bindung von Tetraorganosilanen, die durch Chelation

einer schwach nucleophilen Ester- oder Carbonsäure-Donorfunktion eine aktivierte fünffach koordinierte Spezies bilden (siehe Schema).

Silalacton-Synthese

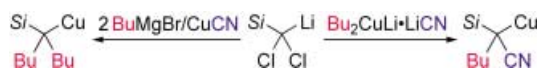
M. Shindo,* K. Matsumoto,
K. Shishido — 106–108

Electrophilic Cleavage of One Silicon–Carbon Bond of Pentacoordinate Tetraorganosilanes: Synthesis of Silalactones

Organocuprate

J. Kondo, Y. Ito, H. Shinokubo,*
K. Oshima* ————— 108–110

Consecutive Double 1,2-Migration of Two
Different Groups in Silyl(dichloromethyl)-
cuprates



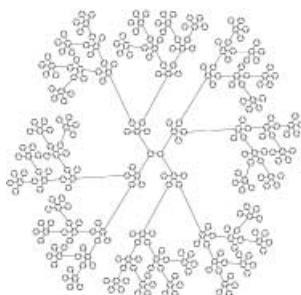
**Zwei Cuprate mit völlig unterschiedlicher
Reaktivität:** Eine Silyldichlormethyl-
lithium-Spezies wird nach Umsetzung mit
einem Kupferreagens, das aus BuMgBr

und CuCN gebildet wurde, zweifach
butyliert. Mit Bu₂CuLi·LiCN findet dage-
gen Butylierung und Cyanierung statt
(siehe Schema, Si = Ph₂MeSi).

Dichte-Schalen-Dendrimere

S. Rosenfeldt,* N. Dingenouts,
D. Pötschke, M. Ballauff, A. J. Berresheim,
K. Müllen, P. Lindner ————— 111–114

Analyse der räumlichen Gestalt von
vollständig aromatischen Dendrimern

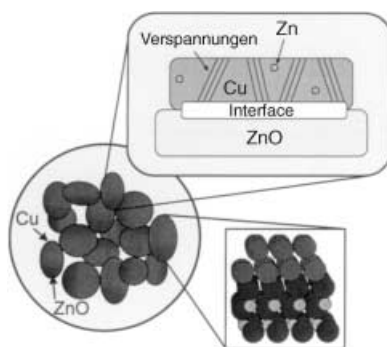


**Haben Dendrimere in Lösung eine dichte
Schale oder einen dichten Kern** ist die
Frage, die sich mithilfe der Neutronen-
kleinwinkelstreuung beantworten lässt.
Das gezeigte vollaromatische Dendrimer
G4-M hat auch in Lösung die erwartete
starre Struktur und ist somit das erste
wirkliche Dichte-Schalen-Dendrimer.

Struktur-Aktivitäts-Beziehungen

B. L. Kniep, T. Ressler,* A. Rabis,
F. Girgsdies, M. Baenitz, F. Steglich,
R. Schlögl ————— 114–117

Rationales Design von nanostrukturierten
Kupfer-Zinkoxid-Katalysatoren für die
Dampfreformierung von Methanol

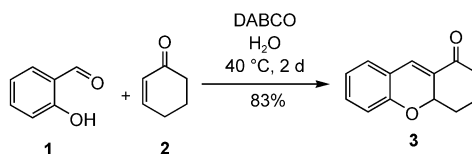


**Die Volumenstruktur von Kupfernanoteil-
chen** soll mithilfe bekannter Struktur-
Funktions-Beziehungen während der Prä-
paration zielgerichtet eingestellt werden.
Altern der frisch gefällten Vorstufen führt
zu charakteristischen Phasenumwand-
lungen und ermöglicht es, Mikrover-
spannung und Größe der Kupfernanoteil-
chen (siehe Bild) zu beeinflussen.

Privilegierte Wirkstoffklassen

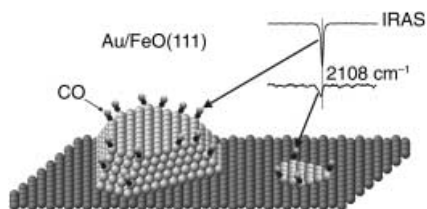
B. Lesch, S. Bräse* ————— 118–120

Ein kurzer, atomökonomischer Zugang zu
Tetrahydroxanthenonen



Die Verwendung von Wasser bei der
Domino-Michael-Addition-Aldolkon-
densation von Salicylaldehyden wie **1** als
Nucleophil und Carbonylkomponenten

wie 2-Cyclohexen-1-on (**2**) als Michael-
Acceptor liefert 2,3,4,4a-Tetrahydroxan-
then-1-one wie **3** in sehr guten Ausbeuten.



Inseln aus Gold mit der Dicke einer oder weniger Monolagen auf einem FeO(111)-

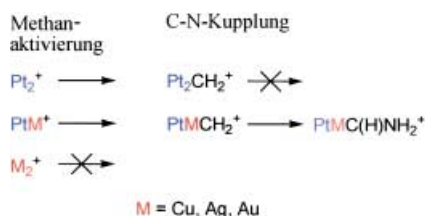
Substrat zeigen das gleiche CO-Adsorptionsverhalten wie große Au-Partikel (siehe Bild). Da die Zahl der Au-Lagen offenbar keinen Einfluss auf das CO-Adsorptionsverhalten hat, können Teilchengrößeneffekte nicht für die CO-Oxidationsaktivität solcher Systeme bei niedriger Temperatur ausschlaggebend sein.

Oberflächenchemie

C. Lemire, R. Meyer, Sh. Shaikhutdinov, H.-J. Freund* 121 – 124

Steuern Größenquantisierungseffekte die CO-Adsorption auf Au-Nanopartikeln?

Und jeder tut es! Analog zu PtAu⁺ vermitteln auch die leichteren zweikernigen Platin-Münzmetall-Cluster PtCu⁺ und PtAg⁺ die C-N-Kupplung von Methan und Ammoniak. Da sich die homonuklearen Cluster Pt₂⁺, Cu₂⁺, Ag₂⁺ und Au₂⁺ als inaktiv erweisen, scheint die besondere elektronische Situation der bimetalischen Cluster für die außergewöhnliche Reaktivität entscheidend zu sein.



Methanaktivierung

K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz* 124 – 127

Methan-Ammoniak-Kupplung durch zweikernige bimetalische Platin-Münzmetall-Kationen, PtM⁺



Die so markierten Zuschriften sind nach Ansicht zweier Gutachter „very important papers“.



Die so markierten Zuschriften wurden wegen besonders hoher Aktualität oder extremer Konkurrenzsituation beschleunigt publiziert.

Die Dezemberhefte 2003 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:

Heft 45: 18. November • Heft 46: 25. November • Heft 47: 8. Dezember • Heft 48: 10. Dezember

Wer? Was? Wo?

Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift *Angewandte Chemie* in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

Stichwortregister 128

Autorenregister 129

Bezugsquellen A1–A4

Vorschau 131

Entschuldigung

Über die in der Zuschrift „ $[\text{Ni}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}]$: A Double Crown [12]Metallacrown-6 Nickel(II) Cluster“ von F.-F. Jian et al. (*Angew. Chem.* **2003**, 42, 5900–5902) beschriebene Struktur der Titelverbindung im Kristall ist bereits an anderer Stelle berichtet worden: „Nickel and Palladium Complexes of 1-Hydroxyethane-2-thiol and Analogues. Part 1. Crystal Structure of Cyclohexakis[bis-(μ -1-hydroxyethane-2-thiolato)-nickel(II)]“:

R. O. Gould, M. M. Harding, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 875–881. Die Autoren haben außerdem einige relevante Literaturstellen nicht erwähnt, darunter: „A New Type of Cyclic Transition Metal Complex, $[\text{Ni}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2]_6$ “: P. Woodward, L. F. Dahl, E. W. Abel, B. C. Crosse, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 5251–5253; „The Structure of a Toroidal, Neutral, Homoleptic Ni(II) Complex with a Chelate Dithiolate Ligand, $[\text{Ni}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_6]$ “: J. Sletten, J. A.

Kovacs, *Acta Chem. Scand.* **1994**, 48, 929–932; „Cyclo- $[\text{Ni}(\mu_2\text{-SPh})_2]_9$ and Cyclo- $[\text{Ni}(\mu_2\text{-SPh})_2]_{11}$: New Oligomeric Types of Toroidal Nickel(II) Thiolates Containing Geometrically Unprecedented 9- and 11-Membered Ring Systems“: S. A. Ivanov, M. A. Kozee, W. Alex Merrill, S. Agarwal, L. F. Dahl, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4105–4115. Die Autoren bitten um Entschuldigung für ihre Versäumnisse.

IUPAC-Empfehlungen auf Deutsch

Die *Angewandte Chemie* veröffentlicht seit dem Frühjahr 2002 Übersetzungen von Recommendations und Technical Reports der IUPAC, um die chemische Fachsprache im Deutschen zu fördern. Sauber definierte Begriffe

und klare Nomenklaturregeln bilden die Basis für eine gute Lehre und für eine Verständigung zwischen den Wissenschaftlern einer Disziplin, und sie sind für den Austausch zwischen Wissenschafts- und Fachsprache so-

wie Allgemeinsprache essenziell. Alle Übersetzungen werden von einem ausgewiesenen Experten (dem „Obmann“) geprüft, korrigiert und autorisiert. Folgende Übersetzungen sind bereits erschienen:

Glossar zur Kombinatorischen Chemie

Angew. Chem. **2002**, 114, 893–906

Richtlinien für die Präsentation der Methoden bei der Publikation von Rechenergebnissen (Teil A und B)

Angew. Chem. **2002**, 114, 1497–1499, 1500–1502

Nomenklatur metallorganischer Verbindungen der Übergangsmetalle

Angew. Chem. **2002**, 114, 2043–2058

Zur Benennung von Verbindungen im Si-Al-O-N-System

Angew. Chem. **2002**, 114, 2721–2723

Erweiterung und Revision des von-Baeyer-Systems zur Benennung polycyclischer Verbindungen

Angew. Chem. **2002**, 114, 3423–3432

Erweiterung und Revision der Nomenklatur der Spiroverbindungen

Angew. Chem. **2002**, 114, 4073–4089

Definitionen für Fachbegriffe im Bereich der Diffusion im festen Zustand

Angew. Chem. **2002**, 114, 4765–4776

Selektivität in der Analytischen Chemie

Angew. Chem. **2003**, 115, 125–128

Glossar zur Theoretischen Organischen Chemie

Angew. Chem. **2003**, 115, 2248–2294

Richtlinien für die Wiedergabe von Pulssequenzen für die NMR-Spektroskopie in Lösung

Angew. Chem. **2003**, 115, 3293–3301

Beschreibung der Zusammensetzung und Struktur geordneter mikro- und mesoporöser Materialien mit anorganischen Wirtssystemen

Angew. Chem. **2003**, 115, 4688–4696

Klassifikation der rastersondenmikroskopischen Verfahren

Angew. Chem. **2003**, 115, 5804–5820